Beiträge zur Kenntnis der wässerigen Lösung der Kohlensäure

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät der Universität Marburg

vorgelegt von

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Robert Strohecker
aus Frankfurt a. M.

Marburg 1916.

Von der Philosophischen Fakultät der Universität Marburg als Dissertation angenommen
am 25. Januar 1916.

Referent: Prof. Dr. A. Thiel.

Druck der Königl. Universitätsdruckerei H. Stürtz A. G., Würzburg.

Meinen Eltern.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554030_0066

Inhaltsverzeichnis.

Seite

I. Einleitung 7

II. Die Dynamik der Zeitreaktion zwischen wässerigen Kohlensäurelösungen und Basen.

a) Prinzip der Meßmethode 9

b) Ausführung der Messungen 11

c) Ergebnisse der Messungen 15

d) Bestimmung der umgesetzten Menge 18

e) Rechnerische Verwertung der Ergebnisse 23

f) Über den Einfluß gewisser Reagenzien 29

III. Die Gleichgewichtsverhältnisse in Kohlendioxydlösungen.

a) Grundlagen der Messungen 32

b) Versuchsanordnungen und Ergebnisse der Messungen 34

c) Die wahre Stärke der Kohlensäure 38

IV. Ein Analogon zum Verhalten des Kohlensäureanhydrids 40

V. Theoretische Folgerungen 44

I. Einleitung.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit[1]) war das Studium der langsamen Neutralisation der Kohlensäure in wässeriger Lösung durch Basen und die Verwertung dieser Erscheinung zur Ermittelung der Konstitution von wässerigen Kohlensäurelösungen.

Ehe wir uns der langsamen Neutralisation zuwenden können, müssen wir uns zunächst darüber Klarheit verschaffen, welche Bestandteile in wässerigen Kohlensäurelösungen vorhanden sind. Solche Lösungen werden gewöhnlich durch Einleiten von Kohlendioxyd in Wasser dargestellt. Man könnte nun annehmen, daß die Lösung nur freies CO_2 enthalte, wie das ja der annähernden Gültigkeit des Henry'schen Gesetzes entsprechen würde. Dem widerspricht jedoch die merkliche Leitfähigkeit solcher Lösungen. Es müssen daher Ionen darin enthalten sein, abgesehen natürlich von den Ionen des Wassers, deren Anwesenheit bekanntlich keine merkliche Leitfähigkeit bedingt. Da wässerige Kohlensäure nun auch auf Lackmus schwach sauer reagiert, so nimmt man an, daß sich aus dem Kohlendioxyd eine Säure von der Formel H_2CO_3 gebildet hat, die bei der Ionenspaltung hauptsächlich $H^{\cdot}$ und HCO_3' liefert. Hier drängt sich uns die Frage auf: Wie entstehen die Ionen $H^{\cdot}$ und HCO_3' bezw. die Säure H_2CO_3 aus dem Kohlendioxyd?

Es bestehen zwei Möglichkeiten. Einmal kann man annehmen, daß Kohlensäureanhydrid eine Molekel Wasser nach der Gleichung

$$1)\ CO_2 + H_2O = H_2CO_3$$

direkt addiert; sodann ist es möglich, daß das Kohlendioxyd Hydroxylionen des Wassers, die ja immer, wenn auch in kleiner Konzentration, vorhanden sind, bindet:

$$2)\ CO_2 + OH' = HCO_3'.$$

Im ersten Falle würde zuerst ungespaltene Säure gebildet, die sich danach unmeßbar schnell in Ionen spaltet, im zweiten Falle würden die Ionen direkt entstehen.

Das bisher vorliegende Versuchsmaterial gestattet keine Entscheidung zugunsten der einen der beiden genannten Annahmen. Wir wissen lediglich, daß neben unverändertem CO_2 auch die Ionen $H^{\cdot}$ und HCO_3' — und damit selbstverständlich auch die ungespaltene Säure H_2CO_3 — in wässerigen Lösungen vorhanden ist. Während sich nun die Konzentration der ionisierten Kohlensäure aus physiko-chemischen

[1]) Vgl. die vorläufigen Mitteilungen: A. Thiel und R. Strohecker, Ber. Deutsch. Chem. Gesellsch. 1914, 47, 945 u. 1061.

Messungen ergibt, ist eine Bestimmung des Hydratationsgrades des Kohlendioxyds, d. h. die Beantwortung der Frage, wieviel von der gelösten Kohlensäure als eigentliche Säure H_2CO_3 und wieviel als Anhydrid CO_2 in wässeriger Lösung vorhanden ist, nicht möglich gewesen.

Die Neutralisation der Kohlensäure ist zuerst von Mc. Bain[1]) und später unabhängig davon von A. Thiel[2]) als Zeitreaktion erkannt worden. Während der erstere es dahingestellt sein ließ, welches die Ursache der langsam verlaufenden Reaktion sei, glaubte Thiel zunächst, diese in der Hydratation, d. h. der Addition von Wasser an Kohlendioxyd, gefunden zu haben. Dabei ging er von der Annahme aus, daß sowohl die elektrolytische Spaltung der Kohlensäure H_2CO_3 in ihre Ionen $H^{\cdot}$ und HCO_3' als auch die eigentliche Neutralisation einer fertig gebildeten (wenn auch ungespaltenen) Säure in nicht meßbarer Zeit, also praktisch momentan verlaufen, ein Schluß, den neuerdings angestellte Versuche von Benedicks[3]) wie überhaupt die bisher bekannten genauen Angaben über Ionenreaktionen durchaus zuließen. Ich habe zudem, um den Einwand zu beseitigen, daß die Stärke der Säure die Geschwindigkeit der Neutralisation bestimmen könne, selbst zwei der Kohlensäure an Stärke sehr nahe stehende Säuren in dieser Hinsicht untersucht[4]). Es waren dies Harnsäure ($k = 1{,}5 \cdot 10^{-6}$) und Dehydracetsäure ($k = 1 \cdot 10^{-6}$). Eine abgemessene Menge Lauge wurde dabei mit der Säure in geringem Überschuß versetzt. In beiden Fällen konnte festgestellt werden, daß der rote Farbton der mit Phenolphthalein versetzten Lauge augenblicklich verschwand. Damit ist erwiesen, daß die Stärke allein keinen Grund für die langsame Neutralisation einer Säure abgibt.

Nach der ursprünglichen Annahme von A. Thiel ist die Reaktion $CO_2 + H_2O \rightarrow H_2CO_3$ geschwindigkeitsbestimmend. Da in verdünnten Lösungen die Wasserkonzentration als konstant angesehen werden kann, so wäre demnach obiger Vorgang nur von einer Molekelart, d. h. nur von der Konzentration des Kohlendioxyds, abhängig. Das Reaktionsschema wäre daher unimolekular. Aus einigen von A. Thiel[5]) zur Entscheidung dieser Frage angestellten orientierenden Versuchen geht aber hervor, daß das unimolekulare Schema wenigstens für die Gesamtreaktion nicht brauchbar ist; denn schwache Basen, wie Ammoniak, beanspruchten eine bei weitem längere Neutralisationszeit als die starken Basen. Eine Ausnahme unter diesen bildet das Kalkwasser mit erheblich längeren Zeiten, welche wohl nicht mit der Neutralisation selbst, sondern mit der Löslichkeit des entstehenden Niederschlages in Zusammenhang zu bringen sind. Die gesamten Vorversuche deuten also darauf hin, daß der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang nicht nur von der Konzentration des Kohlendioxyds, sondern auch von der Hydroxylionenkonzentration, also einer zweiten Molekelart, abhängig ist. Die Reaktion verliefe demnach mindestens bimolekular, und folgendes Schema wäre denkbar:

$$CO_2 + OH' \rightarrow HCO_3'.$$

Der eine Hauptteil dieser Arbeit wird sich mit dem Reaktionsschema zu befassen haben. In ihm wird festgestellt werden müssen, innerhalb welcher Grenzen

[1]) Journ. Chem. Soc. London 1912, **101**, 816.
[2]) A. Thiel, Münsterische Sitzungsberichte 1912, S. 131.
[3]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 1910, **70**, 12.
[4]) Die Angaben über die Versuchstechnik folgen weiter unten.
[5]) Ber. Deusch. Chem. Gesellsch. 1913, **46**, 241.

die Annahme eines uni- bezw. bimolekularen Verlaufs berechtigt ist. Zu diesem Zwecke ist es notwendig, die Neutralisationszeiten unter wechselnden Laugen- und Kohlensäurekonzentrationen zu betrachten. Gleichzeitig sollen etwaige Einflüsse fremder Stoffe und der Einfluß der Temperatur auf die Zeitreaktion studiert werden.

Hat man auf diese Weise die langsame Reaktion in der Hand, so kann man sie zu einer gesonderten Bestimmung des hydratisierten Teiles einer wässerigen Kohlendioxydlösung benutzen, d. h. der Teile, die als H_2CO_3 und $H' + HCO_3'$ vorhanden sind. Aus den Ergebnissen einer solchen Bestimmung erhalten wir dann Aufklärung über die Mengenverhältnisse von CO_2, H_2CO_3, H' und HCO_3'. Mit diesen Dingen wird sich der dritte Hauptteil der Arbeit befassen. Daß die Annahme einer unmittelbaren Reaktion zwischen Kohlensäureanhydrid und Hydroxylion wohl berechtigt ist, wird in dem vierten Hauptteil bewiesen mit Hilfe einer analogen Reaktion des γ-Valerolactons.

II. Die Dynamik der Zeitreaktion zwischen wässerigen Kohlensäurelösungen und Basen.

a) Prinzip der Meßmethode. Gibt man eine bestimmte Menge kohlensäurehaltigen Wassers zu einer abgemessenen Menge Lauge, die nicht ausreicht, um die Kohlensäure vollkommen bis zur ersten Stufe (HCO_3') zu neutralisieren, so sieht man, wenn man der Lauge vorher einige Tropfen Phenolphthaleinlösung zugesetzt hat, daß das Reaktionsgemisch zunächst einige Zeit nach dem Zusammengießen rot gefärbt bleibt, also alkalisch reagiert; nach wenigen Sekunden blaßt die Lösung allmählich ab, um schließlich farblos zu werden. Ein für eine Demonstration dieser Erscheinung geeignetes Mengenverhältnis ist: 25 ccm mit Kohlendioxyd gesättigten Wassers auf 200 ccm aufgefüllt, 7 ccm $^1/_{10}$ N.-Natronlauge und 5 Tropfen einer 1 %-igen alkoholischen Phenolphthaleinlösung.

Unsere Aufgabe war es nun, festzustellen, in welcher Weise das in jedem Augenblick verbrauchte Kohlendioxyd von der herrschenden Laugen- bezw. Kohlensäurekonzentration abhängt. Mit anderen Worten: Es mußte ein Maß für die Geschwindigkeit der Reaktion gefunden werden. Ein solches besitzen wir aber in der jeweiligen Geschwindigkeitskonstanten. Um diese auszuwerten, mußte beispielsweise für obigen Versuch nach 2 Sekunden die Menge des verbrauchten Kohlendioxyds bestimmt werden. Da, wie die späteren Versuche zeigen werden, die Zeitreaktion der Kohlensäure selbst in der Nähe des Gefrierpunktes verhältnismäßig sehr schnell verläuft, so kam für uns nur eine indirekte Analysenmethode in Betracht, und zwar wurde das in letzter Zeit vielfach angewandte koloriskopische Verfahren der Feststellung der Säurestufe gewählt. Seine Anwendungsweise sei an dem oben genannten Handversuche erläutert.

Jedem Farbton, den das Phenolphthalein anzeigt, entspricht in der Lösung eine ganz bestimmte Hydroxylionen- und somit auch Wasserstoffionenkonzentration, da bekanntlich in wässerigen Lösungen das Produkt $[H'] \cdot [OH']$ stets den konstanten Wert von $0{,}64 \cdot 10^{-14}$ (bei 18^0)[1]) besitzen muß. Man drückt nun die H'-Konzentration einer Lösung in neuerer Zeit gewöhnlich in „Säurestufen“ aus, ein Verfahren, das wir hier ebenfalls anwenden. Ist beispielsweise bei einem gewissen Farbton die Lösung für das Wasserstoffion $1 \cdot 10^{-9}$-molekularnormal, dann sagt man, die

[1]) A. Thiel, Sammlung chem. u. chem.-techn. Vorträge 1908, 14, 45.

Lösung besitzt die Säurestufe 9. Unter Säurestufe im engeren Sinne versteht man also den negativ gerechneten Exponenten ihrer Wasserstoffionenkonzentration, wenn diese als Zehnerpotenz mit ganzem oder gebrochenem Exponenten geschrieben wird.

Will man bei obigem Versuche die Zeit messen, die verstrichen ist, bis eine bestimmte Säurestufe und somit ein bestimmter Farbton erreicht wird, so ist es notwendig, sich eine Vergleichslösung herzustellen, die die gewünschte $H^{\cdot}$-Konzentration und den ihr entsprechenden Farbton besitzt. Solche Lösungen sind in neuerer Zeit vielfach der Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen. Besonders sind es Sörensen[1]), Salessky[2]), Salm[3]) und Friedenthal[4]), welche sog. Standardstufen mit konstanter, gegen äußere Einflüsse möglichst unempfindlicher $H^{\cdot}$-Konzentration zusammengestellt haben. Die Haupttypen der Stufenlösungen, die wegen ihrer Unempfindlichkeit gegen nicht zu vermeidende äußere Störungen auch Puffergemische genannt werden, sind Gemische aus primärem und sekundärem Phosphat, aus Ammoniak und Ammoniumchlorid, aus Borat und Salzsäure, aus Essigsäure und Natriumacetat. Geeignete Gemenge dieser Bestandteile in einem bestimmten Volumen Wasser geben konstante Säurestufen, deren $H^{\cdot}$-Konzentrationen durch Messungen von Wasserstoffkonzentrationsketten bestimmt wurden[5]).

Bei vorliegender Arbeit kamen hauptsächlich nur Phosphat-, Borat- und Ammoniakgemische zur Verwendung. Phosphat- und Boratgemische wurden nach den Angaben von Sörensen hergestellt[5]). Aus einer von dem letztgenannten Forscher gegebenen Kurventafel läßt sich für jede beliebige Säurestufe das entsprechende Mischungsverhältnis der Ausgangsstoffe ablesen. Die Ammoniak-Ammoniumchloridgemische wurden nach einer von Salessky[6]) angegebenen Formel berechnet und lieferten mit den Phosphatgemischen koloriskopisch verglichen gleiche Farbtöne.

Bei den verschiedenen Standardlösungen machte sich der „Salzfehler" der Indicatoren, d. h. eine gewisse Veränderung der Farbe durch die Gegenwart von Salzen, mehr oder weniger bemerkbar. Vor allen Dingen gab Azolitmin in Phosphatstufen ein deutliches Abblassen. Es kam daher bei allen Versuchen darauf an, daß Indicatoren verwendet wurden, die in dem betreffenden Falle keine Salzfehler zeigten und auch durch Alkohol oder andere Reagenzien nicht merklich beeinflußt wurden. Ferner war es nötig, für jede der benutzten Säurestufen den passendsten Indicator zu finden. Bei dieser Auswahl leistete eine von Salm[7]) zusammengestellte Übersicht über die Indicatoren und ihre Empfindlichkeitsstufen gute Dienste.

Um nun zu ermitteln, wieviel von der ursprünglich vorhandenen Kohlensäure bei einem Neutralisationsversuche in einem bestimmten Zeitpunkt verbraucht ist, verfahren wir folgendermaßen: Wir färben z. B. Stufe 8,3 mit einem geeigneten Indicator und messen bei dem oben genannten Versuche die Zeit, welche vergeht, bis die Versuchslösung, die mit demselben Indicator angefärbt sei wie die Stufenlösung, den Farbton des Puffergemisches erreicht hat. In einem zweiten Versuche stellen wir

[1]) Biochem. Zeitschr. 1909, **21**, 131, 200 und 1910, **24**, 387.
[2]) Zeitschr. f. Elektrochem. 1904, **10**, 204.
[3]) Zeitschr. f. Elektrochem. 1904, **10**, 341 und 1906, **12**, 99.
[4]) Zeitschr. f. Elektrochem. 1907, **13**, 125.
[5]) Vergl. Anmerkung 2.
[6]) Zeitschr. f. Elektrochem. 1904, **10**, 206.
[7]) A. Thiel, Sammlung chem. u. chem.-techn. Vorträge 1911, **16**, 422.

empirisch fest, wieviel Kohlensäure wir zu der ursprünglich angewandten Lauge hinzufügen müssen, bis der Farbton der Stufe 8,3 erreicht ist. Diese Kohlensäuremenge ist gleich dem gesuchten verbrauchten Betrage in dem Zeitversuche. Somit sind uns alle Größen, die zur Auswertung der Konstanten notwendig sind, bekannt, nämlich die Anfangskonzentration von Säure und Lauge und die in einer bestimmten Zeit umgesetzte Menge Kohlendioxyd. Dies war der Gedankengang meiner Untersuchungen.

Die Versuche können nun in zweierlei Weise angestellt werden. Erstens kann man die Zeit messen, die bei wechselnden Lauge- und Säurekonzentrationen bis zur Erreichung einer und derselben Stufe vom Anfange der Reaktion an vergeht. Da nun aber die Wahrscheinlichkeit sehr groß ist, daß der Reaktionsverlauf nicht in allen Reaktionsphasen demselben Gesetz gehorcht, so ist es wünschenswert, den Verlauf der Reaktion auch in ihren verschiedenen Stadien gesondert zu studieren. Zu diesem Zwecke kann man zweitens so verfahren, daß man die Zeiten bis zur Erreichung verschiedener z. B. zweier Säurestufen mißt, um den Vorgang zwischen den benutzten beiden Stufen zu verfolgen. Der letztgenannte Weg soll als der praktischere im folgenden eingeschlagen werden.

b) Ausführung der Messungen. Ehe ich zur Behandlung der langsamen Neutralisation übergehe, möchte ich vorher einige Versuche erwähnen, die ich angestellt habe, um das Vorhandensein der angenommenen Reaktion $CO_2 + H_2O \rightarrow H_2CO_3$, die wir kurz als „Hydratation des Kohlendioxyds“ bezeichnen wollen, zu zeigen. Ich ging hierbei von dem Gedanken aus, daß, wenn man Kohlendioxyd, in irgend einem indifferenten Lösungsmittel gelöst, einer größeren Menge Wasser zufügt, ein diesem zugesetzter geeigneter Indicator mit meßbarer Geschwindigkeit von neutral nach sauer umschlagen müßte. Als indifferente Lösungsmittel dienten Aceton und absoluter Alkohol, die beide Kohlendioxyd in beträchtlichen Mengen lösen. Aceton wurde durch längeres Stehen über gebranntem Marmor und mehrmalige Destillation rein dargestellt. Der Alkohol stand zunächst 24 Stunden über gebranntem Marmor, wurde dann 1—2 Stunden mit geraspeltem Calcium am Rückflußkühler gekocht und über Kalk destilliert. Die Lösungsmittel wurden mit einem Strome von trockenem Kohlendioxyd gesättigt. 25 ccm der so erhaltenen Lösung wurden schnell in 200 ccm Wasser gegossen, das mit einem gegen Aceton und Alkohol möglichst unempfindlichen Indicator angefärbt war. Von Indicatoren kamen hier α-Naphtholphthalein, Rosolsäure, Alizarin, Cyanin in Betracht. Mit Ausnahme von Cyanin trat der Umschlag nach sauer bei allen Indicatoren momentan ein. In der alkoholischen Lösung trat der Umschlag nach blau beim Cyanin erst nach 15 Sekunden, in der Acetonlösung erst nach 20 Sekunden ein. Die Sonderstellung des Cyanins ließ vermuten, daß es sich hier um eine individuelle Trägheit des Indicators handelte, was denn auch durch andere Versuche bestätigt wurde; verdünnte Essig- und Salzsäurelösungen lieferten mit Cyanin ebenfalls eine mehr oder weniger träge Zeitreaktion.

Die Versuche zeigen also, daß sich auf diese Weise die Hydratation des Kohlendioxyds nicht demonstrieren läßt. Wie es später gelang, ihre Existenz zu beweisen, wird weiter unten mitgeteilt werden.

Bevor wir auf die eigentlichen Zeitreaktionsversuche eingehen, soll die Herstellung und Verwendung der betreffenden Reagenzien und Indicatoren besprochen werden. Als Lauge kam eine nach Küster dargestellte möglichst kohlensäurefreie Natronlauge zur Anwendung. Unter Wasserstoff wurden einige ccm derselben mit der Pipette dem Küster'schen Apparate entnommen und wiederum unter Wasserstoff einem größeren

Volumen ausgekochten destillierten Wassers zugesetzt, sodaß eine etwa $^1/_{10}$ molekularnormale Lauge entstand. Die Lösung wurde in einer ausgedämpften, mit Gummistopfen und Natronkalkrohr versehenen Abklärflasche aufgehoben. Die Natronlauge wurde gegen Oxalsäure (Kahlbaum-Präparat „zur Analyse") eingestellt. $^1/_{10}$ N.-Ammoniak[1]) wurde durch Verdünnen eines 25 %-igen vorher auf Carbonatfreiheit geprüften Ammoniaks mit ausgekochtem Wasser hergestellt und ebenfalls unter Kohlensäureabschluß aufbewahrt. Das Ammoniak wurde mittels Methylrot auf Salzsäure, diese auf die Natronlauge eingestellt. Als Basen kamen ferner $^1/_{10}$ N.-Kalilauge und Tetraäthylammoniumhydroxyd zur Verwendung. Um eine möglichst kohlensäurefreie Kalilauge zu erhalten, wurde eine konzentrierte Lösung mehrere Stunden unter Kohlensäureabschluß mit gebranntem Marmor im Wasserbade erhitzt. Sodann ließ ich absitzen, pipettierte durch ein Glaswolle-Asbestfilter eine bestimmte Menge heraus und ließ die Pipette unter Wasserstoff in ein größeres Volumen Verdünnungswasser auslaufen, sodaß etwa eine $^1/_{10}$ N.-Kalilauge entstand. Bei dem Tetraäthylammoniumhydroxyd ging ich von einer 25 %-igen käuflichen Lösung aus und behandelte sie in derselben Weise wie Kalilauge. Die Laugen wurden mit Tetrachlorphenolphthalein auf $^1/_{10}$ N.-Salzsäure eingestellt. Die für die Einstellung notwendige Salzsäure wurde durch Verdünnen der reinen Chlorwasserstoffsäure mit ausgekochtem destilliertem Wasser hergestellt.

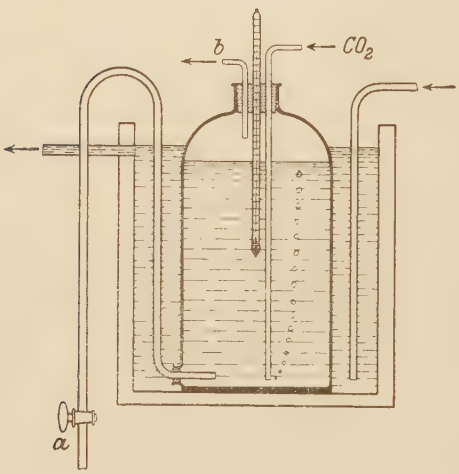

Fig. 1.

Als Ausgangsmaterial für die Kohlensäurelösungen diente eine bei der Temperatur des Leitungswassers gesättigte Kohlendioxydlösung; diese wurde in einem Thermostaten (Fig. 1) aufbewahrt, der mittels fließenden Wassers auf annähernd konstanter Temperatur gehalten wurde. Die Kohlensäure wurde einer Bombe entnommen, zweimal mit konzentrierter Schwefelsäure, einmal mit Wasser gewaschen und zuletzt durch ein Watterohr geleitet. Die Blasenzahl wurde durch ein Reduzierventil geregelt. Die Entnahme der gesättigten Lösung geschah so, daß eine mit Kohlendioxyd gefüllte Pipette (durch die Pipette wurde vor Gebrauch stets ein Kohlendioxydstrom geleitet, damit die zunächst eingepreßten Mengen der Lösung keine Verluste an CO_2 erlitten) an das Schlauchstück a angeschlossen wurde. Das Kohlensäurewasser wurde durch den Druck des über ihm stehenden Gases in die Pipette gepreßt. War diese gefüllt, so wurde der Glashahn geschlossen und das obere Ende der Pipette mittels Hahnrohr mit b verbunden, sodaß auch beim Ausfließen keine Verluste an Kohlendioxyd eintreten konnten. Aus demselben Grunde ließ ich die gesättigte Lösung in allen Fällen sofort in ein größeres, abgemessenes Volumen kohlensäurefreies Wasser laufen.

[1]) Unter einer $^1/_{10}$ N.-Lösung soll im folgenden stets eine $^1/_{10}$ molekularnormale Lösung verstanden sein.

Vor und nach jedem Versuche oder jeder Versuchsreihe mußte der Gehalt der Lösung, der sich durch kleine Temperaturschwankungen schon merklich ändern konnte, neu bestimmt werden; und zwar geschah dies auf titrimetrischem Wege derart, daß ich gewöhnlich 25 ccm gesättigte Kohlensäurelösung in einen Überschuß von Lauge fließen ließ, mit Phenolphthalein anfärbte und mit Salzsäure bis zu einer Vergleichsstufe, die zwischen 8,4 und 8,5 lag, zurücktitrierte. Es wurde nämlich anfangs angenommen, daß bei dieser Stufe alle Kohlensäure als Bicarbonat vorhanden sei, bei dieser Form der Titration die Kohlensäure sich also einbasisch verhalte. Spätere Versuche, bei denen ich die Gesamtkohlensäure nach Winkler bestimmte, nur mit der Abänderung, daß ich die Lösung nach dem Ausfällen des Bariumcarbonats jedesmal eine Stunde stehen ließ, ergaben nach entsprechender Umrechnung einen im Mittel um 5,7 % niedrigeren Wert, sodaß ich die früher gewonnenen Werte in dieser Richtung korrigieren mußte. Die Phosphat- und Boratstufen wurden nach den Angaben von Sörensen[1]) aus den eigens dazu angefertigten Kahlbaum-Präparaten dargestellt. Die Ammoniak-Ammoniumchloridstufen wurden nach der Vorschrift von Salm (l. c.) bereitet. Als Standardlösungen im Bereiche der Stufen 8,5—7 benutzte ich Ammoniak- und Phosphatstufen, für die Stufen von 8,5—11 kamen Boratlösungen zur Verwendung. Bei den zur Auswertung der umgesetzten Kohlensäuremenge angestellten Versuchen wurden auch im Bereiche der Stufen 7,7—8,5 Boratgemische benutzt, da sich gerade hier eine geringe Unreinheit des sekundären Phosphats stark geltend machte.

Eine weitere Frage war nun, welche Indicatoren am besten verwendet würden. Es ist ja bekannt, daß jeder Indicator ein ihm charakteristisches Umschlagsgebiet hat, dessen Umfang individuell verschieden ist; so ist beispielsweise Phenolphthalein bei Stufe 8,3 ganz schwach rosa gefärbt; je weiter man in das basische Gebiet kommt, desto tiefer wird der Farbton, um etwa von Stufe 10 an scheinbar konstant zu bleiben. Andere Indicatoren, wie z. B. Tetrachlorphenolphthalein, besitzen ein weit engeres Umschlagsgebiet. Der Umschlag von farblos nach rotviolett findet bei diesem Farbstoff zwischen 7,8 und 8,5 statt. Für gewöhnliche Titrationen sind zweifellos einfarbige Indicatoren mit kurzer Umschlagsbreite günstiger; für meine Vergleichsversuche jedoch, bei denen das Abblassen eines Farbtons bis zu einem Vergleichston untersucht werden sollte, waren solche Indicatoren am vorteilhaftesten, die innerhalb verhältnismäßig großer Stufenzwischenräume umschlugen, und zwar am besten wieder zweifarbige Indicatoren mit starker „Gradation“. Diese Indicatoren sind erstens vielfach genügend unempfindlich gegen größere Neutralsalzkonzentration, sie zeigen also geringe Salzfehler, und ferner kann in der Regel das Auge weit besser Identität von Mischfarben feststellen als Identität von Farbstärken, die außerdem gegen jeden Fehler in der Abmessung der Indicatorenmenge äußerst empfindlich sind. Als solcher Indicator kam bei meinen Versuchen das von Sörensen und Palitzsch[2]) empfohlene α-Naphtholphthalein in Frage. Ein verhältnismäßig unreines Kahlbaum-Präparat mit gut erkennbaren Zwischenfarben und starker Gradation war für mich sehr geeignet. Es gab einen Umschlag von schwach rosa über gelb und grün nach blau. 0,1 g des Indicators wurden in 150 ccm Alkohol und 100 ccm Wasser aufgelöst. Bei den Versuchen zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit wurde stets 1 ccm

[1]) Biochem. Zeitschr. 1909, **21**, 131, 200 und 1910, **24**, 387.

[2]) Biochem. Zeitschr. 1910, **24**, 381.

des Indicators auf 250 ccm Flüssigkeit verwendet. Naphtholphthalein war für die Stufen 7—8,5 brauchbar. Für die höheren Stufen diente das Alcannin (alkoholische Lösung nach Glaser). Wegen seiner stärkeren Färbekraft wurde stets nur 0,1 ccm des Indicators auf 250 ccm Gesamtvolumen angewandt. Es gab einen Umschlag von rosa bei Stufe 8,5 über rotviolett nach blau bei Stufe 11. Als recht gut brauchbar erwies sich eine Indicatormischung, die bei den Zeitreaktionsversuchen mit Ammoniak Verwendung fand. Es war ein Gemisch von 0,2 ccm Tetrachlorphenolphthalein und 0,5 ccm eines aus dem unreinen α-Naphtholphthalein abgesonderten, grünen Körpers, der mir von Prof. Thiel in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt worden war. Die Indicatoren, die sonst noch in Frage kamen, werden, soweit sich auffällige Eigenschaften zeigten, an den betreffenden Stellen behandelt werden.

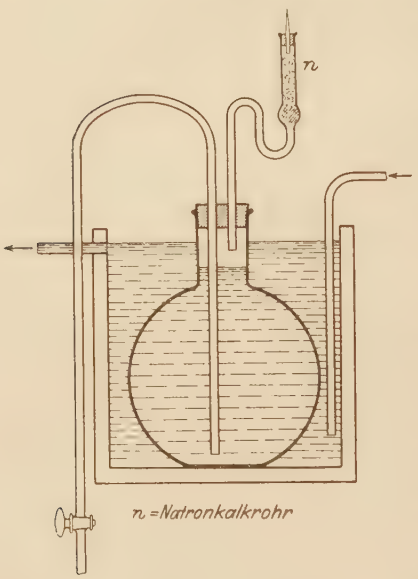

Fig. 2.

Die Zeitreaktionsversuche wurden zunächst mit wechselnden Mengen von $^1/_{10}$ N.-Natronlauge, Kalilauge und Ammoniak angestellt. Um nun festzustellen, ob der Umstand, daß Ammoniak bei der Neutralisation weit langsamer reagiert als Natronlauge (wie es ja schon die Vorversuche ergeben hatten), nur mit der geringeren Hydroxylionenkonzentration oder aber mit einer gemeinsamen Eigentümlichkeit der anorganischen starken Basen zusammenhängt, wurden dieselben Zeitversuche mit Tetraäthylammoniumhydroxyd wiederholt. Diese Base ist zwar an Stärke dem Natriumhydroxyd gleich, gehört aber einer anderen Stoffklasse an. Außerdem wurde die Neutralisation auch durch Natriumcarbonatlösung bewerkstelligt.

Als Verdünnungswasser kam in allen Fällen 5—10 Minuten lang in einem Jenaer Kolben ausgekochtes, destilliertes Wasser zur Anwendung. Das Wasser befand sich ebenfalls in einem Thermostaten, wie Figur 2 andeutet, und wurde unter Kohlensäureausschluß aufbewahrt.

Als Meßgefäße dienten zwei eigens dazu angefertigte Leybold'sche Gefäße von 500 ccm Inhalt. Ihre Höhe betrug 20 cm, ihre Grundfläche 25 qcm. Beide Gefäße standen dicht nebeneinander auf weißer Grundlage und waren durch einen undurchsichtigen Schirm voneinander getrennt, um gegenseitige Beeinflussung der Farbtöne zu verhüten. Die Gefäße waren durch einen planparallel aufgeschliffenen Glasdeckel verschließbar. Die gesamten Messungen wurden bei einem Volumen von 250 ccm ausgeführt. In das eine Gefäß wurden zunächst 250 ccm der „Standardlösung" gebracht und mit einer bestimmten Menge Indicator angefärbt. In das andere Gefäß gab ich eine abgemessene Menge Lauge oder Carbonatlösung und färbte mit der gleichen Menge Indicator an. In einen bereitgehaltenen Jenaer Philipps-Becher brachte ich das Verdünnungswasser in einer solchen Menge, daß nach Zusatz von Kohlensäurewasser und Lauge das Gesamt-Volumen von 250 ccm gewahrt blieb. Alsdann wurde die betreffende Menge des mit Kohlendioxyd ge-

sättigten Wassers abgemessen und in der oben beschriebenen Weise in das Verdünnungswasser einfließen gelassen. Hierauf schüttete ich das kohlensäurehaltige Wasser zu der Lauge, indem gleichzeitig eine Stoppuhr abgedrückt wurde, bedeckte schnell mit dem Glasdeckel und beobachtete nun von oben. Hatten Standardlösung und Versuchslösung gleichen Farbton, so wurde die Uhr gestoppt. Nach jedem Versuche wurde die Temperatur gemessen. Da bei den Ammoniakversuchen wegen der äußerst langsamen Änderung der Farbtöne die Feststellung der Gleichheit beider Färbungen auch bei großer Übung nicht ganz leicht war, so wurde ein Gabelverfahren benutzt, indem zu Anfang der Reaktion zwei Stoppuhren in Gang gesetzt wurden und mit ihrer Hilfe die Zeit bestimmt wurde, zu der einmal die Versuchslösung den Vergleichston noch nicht ganz erreicht und sodann die Zeit, zu der sie ihn gerade überschritten hatte. Die Differenz der Zeiten war stets gering und daher die Bildung des Mittels aus beiden Zeiten zulässig. Alle Zeitwerte, die später angegeben werden, sind Mittelwerte aus einer größeren Anzahl von Versuchen, die gewöhnlich befriedigend übereinstimmten. Bei den ersten Versuchen, die ich mit Natronlauge anstellte, betrug die Temperatur ungefähr 14° C. Hierbei verläuft, wie die späteren Tabellen zeigen werden, die Reaktion so schnell, daß die Meßfehler nicht unerheblich ins Gewicht fallen. Günstiger liegen die Verhältnisse bei tieferen Temperaturen. Ich habe daher die Versuche, die ich der Rechnung zugrunde gelegt habe, bei 4° C angestellt. Das Verdünnungswasser wurde hierbei durch schmelzendes Eis auf etwa 0° C abgekühlt. Gleichzeitig wurden auch die beiden Leybold'schen Gefäße in einen mit Eis gefüllten Glastrog gebracht. Die Temperatur des kohlensäurehaltigen Wassers wurde so geregelt, daß nach dem Versuche die Temperatur $4^0 \pm 0{,}1^0$ C betrug. Versuche, die andere Endtemperaturen lieferten, wurden von dem Ergebnis ausgeschlossen. Gleichzeitig sei bemerkt, daß durch die Temperaturänderung der Farbton der Stufe nicht beeinflußt wurde; diese Annahme liegt ja nahe, da die Wasserkonstante bei 4° C nur den Wert von $2 \cdot 10^{-15}$ besitzt. Gleiche Vergleichslösungen ließen bei 4° und 15° keinen merklichen Unterschied im Farbton erkennen. Hinzufügen möchte ich hier einige Bemerkungen über die Technik der Versuche, die ich in Gegenwart von Natriumbicarbonat anstellte. Es wurden statt 25 ccm Kohlensäurewasser 50 ccm genommen, von denen bei den betreffenden Versuchen etwa die Hälfte durch Natronlauge von bekannter Konzentration bis zum Bicarbonat neutralisiert wurden. Diese Bicarbonat-Kohlensäurelösung wurde dann an Stelle der reinen Kohlensäurelösung zu der Lauge gegossen.

c) Ergebnisse der Messungen. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 1—5 zusammengestellt. Alle Versuche dieser Reihen sind fortlaufend numeriert. Die zweite Spalte gibt die anfängliche Kohlensäurekonzentration, die dritte die Laugenkonzentration in Millimolen an. Das Gesamtvolumen betrug in allen Fällen 250 ccm. Die vierte Spalte enthält die Säurestufe, bei welcher die Beobachtung endete. In der letzten Spalte endlich sind die Reaktionszeiten in Sekunden angegeben. Die Versuche der Tabellen 1—3 sind alle bei 4° C ausgeführt, diejenigen der Tabellen 4 und 5 bei ungefähr 14°.

Tabelle 1.
(Temperatur 4° C.)

Natronlauge					Kalilauge				
No.	Millimole CO_2	Millimole NaOH	Stufe	Zeit	No	Millimole CO_2	Millimole Lauge	Stufe	Zeit
1	1,021	0,548	10,0	6,0	24	1,043	0,817	8,0	30,6
2	1,016	„	9,5	7,5	25	1,040	„	7,5	40,3
3	1,066	„	8,0	11,4	26	1,035	„	7,0	44,6
4	1,023	„	8,0	11,8	27	1,068	0,490	8,0	10,6
5	„	„	7,5	15,5	28	1,085	„	7,5	12,5
6	„	„	7,0	17,3	29	1,075	„	7,0	15,0
7	„	0,658	10,0	9,0	30	2,105	1,633	8,0	30,9
8	1,016	„	9,5	10,6	31	2,080	„	7,5	40,2
9	1,023	„	8,0	18,6	32	2,105	„	7,0	41,7
10	„	„	7,5	23,0	Tetraäthylammoniumhydroxyd				
11	1,047	„	7,0	22,0	33	1,035	0,772	7,5	37,3
12	2,037	1,313	10,0	9,1	34	2,070	1,544	7,5	39,8
13	2,113	„	8,0	18,2	35	1,058	0,706	7,5	38,2
14	„	„	7,5	21,7	Ammoniak				
15	2,075	„	7,0	25,0	36	1,115	0,468	8,0	68,0
16	1,115	0,825	7,5	44,0	37	1,054	0,350	7,5	59,0
17	2,186	„	7,5	11,0	38	1,129	„	7,0	57,0
18	0,905	0,700	8,0	28,0	39	„	0,234	7,5	33,0
19	0,888	„	7,5	34,0	40	„	„	7,0	35,0
20	0,905	„	7,0	38,2	41	2,256	0,468	7,5	38,0
21	0,960	0,800	8,0	31,0	42	„	„	7,0	40,0
22	„	„	7,5	37,2	43	1,103	0,700	8,0	129,0
23	„	„	7,0	40,4					

Tabelle 2.
Natriumcarbonat (Temperatur 4° C).

No.	Millimole CO_2	Millimole Na_2CO_3	Stufe	Zeit	No.	Millimole CO_2	Millimole Na_2CO_3	Stufe	Zeit
44	1,063	0,396	9,5	9,9	50	1,068	0,593	8,0	33,9
45	„	„	8,5	12,1	51	1,070	„	7,5	37,7
46	1,066	„	8,0	16,9	52	2,141	0,396	9,5	4,9
47	„	„	7,5	20,2	53	2,127	„	8,5	5,9
48	1,070	0,593	9,5	13,8	54	2,143	„	8,0	7,6
49	1,061	„	8,5	19,9	55	„	„	7,5	8,9

Tabelle 3.
Natriumcarbonat in Gegenwart von Bicarbonat (Temperatur 4° C).

No.	Millimole CO_2	Millimole Na_2CO_3	Millimole $NaHCO_3$	Stufe	Zeit
56	1,122	0,563	0,628	7,5	43,0
57	1,002	„	0,0225	7,5	41,1

Tabelle 4.
Natronlauge (Temperatur 14° C).

No.	Millimole CO_2	Millimole NaOH	Stufe	Zeit	No.	Millimole CO_2	Millimole NaOH	Stufe	Zeit
58	0,975	0,674	8,5	3,9	67	0,485	0,338	8,5	4,1
59	„	„	8,0	5,8	68	„	„	8,0	5,9
60	„	„	7,5	7,5	69	„	„	7,5	7,3
61	„	„	7,0	8,36	70	„	„	7,0	8,1
62	„	„	6,5	8,43	71	1,943	1,744	8,5	6,6
63	1,985	1,333	8,5	4,1	72	1,920	„	8,0	13,2
64	„	„	8,0	5,9	73	1,900	„	7,5	22,2
65	„	„	7,5	7,3	74	„	„	7,0	22,4
66	„	„	7,0	8,0					

Tabelle 5.
Ammoniak (Temperatur 14° C).

No.	Millimole CO_2	Millimole NH_4OH	Stufe	Zeit	No.	Millimole CO_2	Millimole NH_4OH	Stufe	Zeit
75	0,854	0,686	8,5	42	79	0,839	0,557	8,0	38
76	0,865	„	8,0	63	80	0,854	„	7,5	44
77	0,888	„	7,5	70	81	1,780	0,742	8,0	20
78	0,865	0,557	8,5	20	82	1,791	„	7,5	26

Vergleichen wir zunächst die Versuche 1—6 mit 7—11, so sehen wir, daß die Reaktion bei gleicher CO_2-Konzentration um so längere Zeit beansprucht, je höher die Laugenkonzentration ist. Setzen wir jedoch die Versuche 7—11 mit 12—15 in Parellele, so erkennen wir, daß bei Verdoppelung von Laugen- und Kohlensäurekonzentration die gleichen Zeiten sich ergeben, mit anderen Worten: die Neutralisation der Kohlensäure ist in diesen Gebieten unabhängig von der Gesamtkonzentration. Zu dem gleichen Ergebnis gelangte ich, als ich die Zeitreaktionsversuche mit denselben absoluten Mengen der Reagenzien in 250, 500 und 1000 ccm anstellte. Die Reaktionszeiten blieben dieselben, d. h. die Reaktionsdauer ist auch von der Verdünnung bei konstanter absoluter Menge der Reagenzien unabhängig. Aus Tabelle 1 erkennen wir ferner, daß die Stufen 10—8 weit langsamer durchschritten wurden als die Stufen 8—7. Ein weiteres Ergebnis ist, daß bei größerer Kohlendioxydkonzentration und gleicher Laugenkonzentration kürzere Zeiten beansprucht wurden, wie Versuch 3 und 4 zeigen.

Die Versuche 24—32 bestätigen die angeführten Ergebnisse; in der Hauptsache zeigen sie, daß Verdoppelung von Kohlensäure- und Laugenkonzentration keine Änderung der Zeiten, Wachsen der Laugenkonzentration Verlängerung, Wachsen der Säurekonzentration Verkürzung der Zeiten bewirken. Vergleichen wir die Versuche 21—23 mit 24—26, so sehen wir, daß bei annähernd gleichen Kohlendioxydmengen und gleichen Laugenmengen Kalilauge dieselben Zeitwerte liefert wie Natronlauge.

Durch die Versuche 33—35 mit Tetraäthylammoniumhydroxyd sollte geprüft werden, ob der anorganische oder organische Charakter der Base bei gleicher OH'-Konzentration — Tetraäthylammoniumhydroxyd ist gerade so stark gespalten wie

Natrium- oder Kaliumhydroxyd — einen merklichen Einfluß auf die Zeitreaktion ausübt. Vergleichen wir Versuch 34 mit 31 oder 33 mit 23, so sehen wir, daß die Natur der Base bei gleicher Stärke ohne Einfluß ist, denn zu gleicher Kohlensäure- und Laugenkonzentration gehören gleiche Zeiten.

Bei den Versuchen mit Ammoniak (No. 36—43) erkennt man deutlich die starke Verlängerung der Zeiten. Wie bei den anderen Basen ist gleichzeitige Verdoppelung von Säure- und Laugenkonzentration ohne Einfluß auf die Reaktionsdauer. Auffallend ist die verhältnismäßig kurze Zeit, innerhalb der die Zwischenräume von Stufe 7,5—7,0 durchschritten werden.

Ich komme nunmehr zu Tabelle 2. Auch sie läßt die gleiche Gesetzmäßigkeit erkennen: Säurevermehrung beschleunigt, Laugenvermehrung verzögert die Neutralisation. Der Vergleich der Versuche 50 und 3 lehrt, daß bei annähernd gleichen Laugen- und Carbonatkonzentrationen die Carbonatlösungen eine weit längere Neutralisationsdauer beanspruchen als die Laugen.

In Tabelle 3 sind einige Versuche mit Natriumcarbonat in Gegenwart von Natriumbicarbonat aufgeführt. Deutlich läßt sich aus den Versuchen 51 und 56 erkennen, daß die Reaktion dadurch verlangsamt wird. Die Vermutung liegt nahe, daß es sich hier lediglich um den Einfluß der Gegenwart eines Natriumsalzes handele. Deshalb wiederholte ich die Versuche, indem ich statt des Bicarbonates Natriumchlorid in der gleichen Konzentration hinzufügte. Diese niedrige Konzentration ließ jedoch keinen Einfluß erkennen.

Die bei Temperaturen von ungefähr 14° C ausgeführten Versuche in Tabelle 4 zeigen, daß bei erhöhter Temperatur die Reaktion wesentlich schneller verläuft, und daß die Zeitdifferenzen zwischen den einzelnen Stufen zu klein sind, um für die Rechnung genügend genaue Werte zu liefern.

Zu den Versuchen mit Ammoniak bei ungefähr 14° ist zu bemerken, daß die Versuche 75 und 78 mit den weiter oben erwähnten Indicatormischungen ausgeführt wurden, da die Gradation des Farbtons des α-Naphtholphthaleins in dieser Gegend zu gering war, um die Farbverschiebung genügend sicher festzustellen.

d) Bestimmung der umgesetzten Menge. Es war weiter festzustellen, wieviel Kohlendioxyd bei Erreichung einer bestimmten Stufe, z. B. der Stufe 8,5, gebunden worden war. Die ersten Versuche wurden mit Carbonatlösungen angestellt. Am einfachsten schien es, den betreffenden Carbonatmengen, die in den Versuchen 44—55 zur Verwendung kamen, nachher noch soviel Kohlensäurelösung von bekanntem Gehalt zuzusetzen, daß der Farbton von Stufe 8,5 erreicht wurde. Hierbei waren jedoch die Versuchsfehler sehr erheblich, da die Lösung, auch wenn man in einem geschlossenen Gefäße arbeitete, stets bei einem erneuten Zusatze von Säurelösung mit der äußeren Luft in Berührung kam; außerdem mußte man nach jedem Zusatz eine ziemlich lange Zeit warten, bis sich das Gleichgewicht eingestellt hatte. Es erschien deshalb vorteilhafter, in mehreren Gefäßen die gleiche Carbonatmenge mit steigenden Mengen von Kohlensäure zu versetzen und nach etwa 2-stündigem Stehen die Säurestufe zu bestimmen. Die Stufen- und Kohlensäurewerte konnten dann in ein Koordinatensystem eingetragen, und aus der resultierenden Kurve konnten die Zwischenwerte interpoliert werden. Dieses Verfahren wurde bei den folgenden Versuchen eingehalten. In mehreren Jenaer Standflaschen mit eingeschliffenem Stöpsel wurde die den Versuchen 44—47 entsprechende Menge Natriumcarbonat mit ausgekochtem destilliertem Wasser aufgefüllt, sodann mit steigenden Mengen titriertem

Kohlensäurewasser versetzt, die Flasche schnell verschlossen und umgeschüttelt. Nach etwa 1—2 Stunden wurde in jedem Gefäße die Stufe bestimmt, derart, daß ich nach Zusatz eines geeigneten Indicators die Versuchslösung zwischen die Stufen 10,5 10,0, 9,7, 9,5, 9,24, 9 usw. einzuordnen suchte. Zwischen Stufe 10,5 und 10 wurde Ali-

Tabelle 6.

Natriumcarbonat.

No.	Millimole Na_2CO_3	Millimole CO_2	Stufe	No.	Millimole Na_2CO_3	Millimole CO_2	Stufe
1	0,396	0,0449	9,95	11	0,593	0,0662	10,10
2	„	0,126	9,55	12	„	0,186	9,80
3	„	0,249	9,50	13	„	0,434	9,50
4	„	0,310	9,30	14	„	0,480	9,20
5	„	0,341	8,95	15	„	0,509	9,00
6	„	0,368	8,70	16	„	0,548	8,55
7	„	0,400	7,90	17	„	0,584	8,40
8	„	0,409	7,20	18	„	0,607	8,00
9	„	0,428	7,10	19	„	0,645	7,35
10	„	0,448	6,95	20	„	0,653	7,05

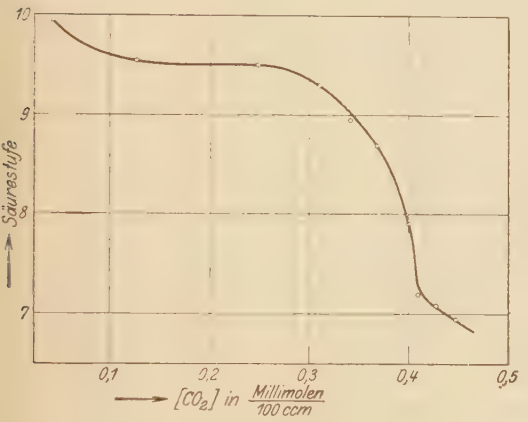

Fig. 3.

Carbonatkonzentration $= \frac{0{,}396 \text{ Millimole}}{100 \text{ ccm}}$.

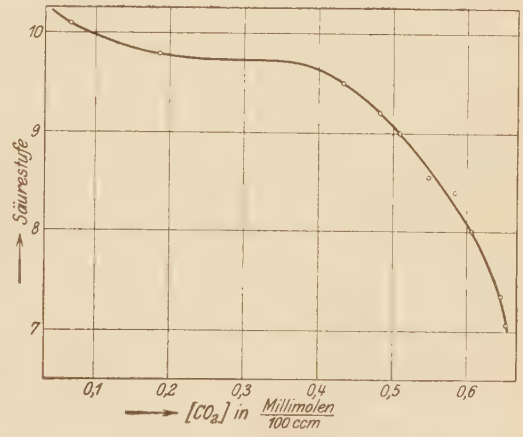

Fig. 4.

Carbonatkonzentration $= \frac{0{,}593 \text{ Millimole}}{100 \text{ ccm}}$.

zaringelb R von Grübler mit gutem Erfolg verwendet. Für die Stufen 10,0—9,5 eignete sich α-Naphtholbenzoin, für 9,5—8,3 Phenolphthalein, für 8,3—7,5 α-Naphtholphthalein und schließlich für 7,5—6,5 Azolitmin. In derselben Weise wurde verfahren, um für eine bestimmte Stufe die zu einer anderen Carbonat- oder Ammoniakkonzentration gehörige Kohlensäurekonzentration zu finden (Versuche 48—51 und 36—43).

Die Versuchsergebnisse sind in den Tabellen 6 und 7 zusammengestellt und zu den Kurven der Figuren 3—5 vereinigt worden.

Zunächst sei bemerkt, daß die Carbonatversuche alle in einem Volumen von 100 ccm ausgeführt wurden, nicht in dem sonst benutzten Volumen von 250 ccm. Dies war zulässig, da ja festgestellt war, daß die Dauer der Zeitreaktion von der Verdünnung nicht beeinflußt wird; zudem ist nach Auerbach und Pick[1]) die Säurestufe in derartigen Lösungen von der Konzentration in gewissen Grenzen unabhängig. Somit ist auch das Verhältnis der umgesetzten Kohlensäure zu dem noch vorhandenen Carbonat in 100 ccm dasselbe wie in 250 ccm. Die Ammoniakversuche wurden so ausgeführt, daß die Lösungen bei einem Gesamtvolumen von nur 100 ccm

Tabelle 7.
Ammoniak.

No.	Millimole NH_4OH	Millimole CO_2	Stufe	No.	Millimole NH_4OH	Millimole CO_2	Stufe
1	0,187	0,116	8,90	5	0,187	0,194	6.90
2	„	0,155	8,40	6	„	0,207	6,70
3	„	0,171	8,20	7	„	0,238	6.55
4	„	0,175	7,25	8	„	0,318	6,10

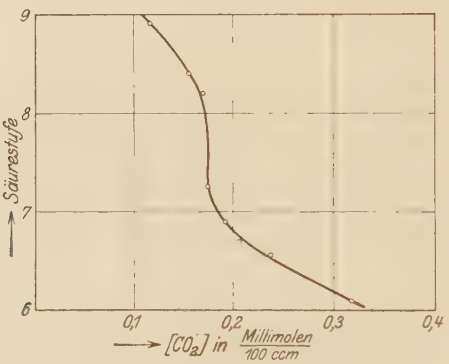

Fig. 5.

$$\text{Ammoniakkonzentration} = \frac{0.187 \text{ Millimole}}{100 \text{ ccm}}.$$

genau dieselbe Ammoniakkonzentration hatten wie die Zeitversuche. Für die Versuche 36, 41 und 42 können daher die umgesetzten Mengen der Kurve sofort entnommen werden. Die anderen Werte wurden durch Interpolation erhalten.

Für die halbe Ammoniakkonzentration ist der Schluß erlaubt, daß auch nur die halbe Kohlendioxydmenge bis zu derselben Stufe verbraucht ist. Auf diese Weise ließen sich die Berechnungen für Ammoniak alle auf die obige Versuchsreihe reduzieren.

Zu den Carbonatversuchen ist zunächst folgendes zu bemerken. Bei der Betrachtung der Zeitreaktion ging ich seither stets von der willkürlichen Annahme aus, daß sich bei der Neutralisation als Endprodukt Natriumbicarbonat bilde. Sicherlich liegen aber die Verhältnisse nicht so einfach, denn nach unserer ersten Annahme

[1]) Arb. a. d. Kaiserl. Gesundh.-Amt 1911, **38**, 258.

mußte ja stets in den Gebieten von Stufe 10—8,5 Lauge neben Bicarbonat vorhanden sein; das ist jedoch nicht möglich, vielmehr wird sich aus den beiden Komponenten stets Carbonat bilden. Der Vorgang läßt sich aber auch in folgender Weise erklären. Wenn wir Kohlensäure mit einer beliebigen Menge Lauge zusammengeben, so wird sich stets nach dem oben Gesagten, auch wenn die Säure im Überschuß vorhanden ist, zunächst aus dem hydratisierten Kohlendioxyd und der Base Carbonat bilden nach folgendem Schema: $2\,NaOH + H_2CO_3 \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O$; denn wegen des geringen Betrages der Hydratation wird die Lauge im Anfange stets im Überschuß vorhanden sein. Ist nun nach obigem Schema alles hydratisierte Kohlendioxyd verbraucht, so kann sich entweder neues CO_2 hydratisieren und mit weiteren Mengen Lauge reagieren, oder aber es kann freies CO_2 direkt mit OH' zu HCO_3' zusammentreten, welch letzteres dann sofort mit OH' wieder $CO_3'' + H_2O$ liefert. Ich gebe der letzteren Annahme den Vorzug, denn die Hydratation kann im alkalischen Gebiete keine entscheidende Rolle spielen, wie aus dem Charakter der Zeitreaktion hervorgeht [1]). Dagegen ist es überaus wahrscheinlich, daß hier die Addition von OH' an CO_2 genügend rasch verläuft, um in praktisch unmeßbar kurzer Zeit die Umwandlung der starken Base in das Carbonat zu bewirken. Das ist geschehen, wenn die Lösung etwa die Stufe 11 zeigt (Stufe der reinen Carbonatlösung). Hier dürfte dann die eigentliche Zeitreaktion mit praktisch meßbarer Geschwindigkeit beginnen. Das erforderliche OH' wird dabei immer durch die Hydrolyse des Carbonats nachgeliefert. Seine Konzentration sinkt mit der Vermehrung von HCO_3' und der Abnahme des CO_3'', und so durchschreitet die Lösung alle Säurestufen bis Stufe 8,3, wo alle Base in Bicarbonat umgewandelt ist. Ob darüber hinaus dann die Hydratation vor der Reaktion $CO_2 + OH' \rightarrow HCO_3'$ den Vorsprung gewinnt, und auf ersterer dann die Erreichung noch niedrigerer Stufen beruht, sei vorläufig dahingestellt. Bei jeder Stufe im Gebiete der Carbonat-Bicarbonatmischungen müssen wir ein bestimmtes Verhältnis von Carbonat zu Bicarbonat haben, oder aber auch von Natrium zu CO_3, d. h. dem als Carbonat + Bicarbonat „gebundenen" CO_2. Es muß, gleichviel ob wir von Lauge oder von Carbonat ausgegangen sind, bei gegebener Stufe muß das Verhältnis in beiden Fällen dasselbe sein. Wir werden zunächst mit dem Verhältnis des gebundenen Teiles des Kohlendioxyds zu Natrium rechnen. Der Quotient $\frac{[CO_3]}{[Na]}$ läßt sich bequemer berechnen als das Verhältnis von Bicarbonat zu Carbonat. Die Konzentration des Natriums ist einfach gleich der Konzentration der Lauge bezw. der doppelten Carbonatmenge, also für eine Versuchsreihe konstant. Der gebundene Teil des Kohlendioxyds ist gleich der umgesetzten CO_2-Menge vermehrt um die beim Anfange etwa schon vorhandene CO_3''-Konzentration. Für Versuch 44 der Tabelle 2 ist die Natriumkonzentration gleich $2 \cdot 0{,}396 = 0{,}792$ Millimole, die der gebundenen Kohlensäure beträgt $0{,}0449 + 0{,}396 = 0{,}4409$ Millimole. Das gesuchte Verhältnis ist also $\frac{0{,}4409}{0{,}792} = 0{,}5581$. Auf diese Weise wurden die Verhältnisse $\frac{[CO_3]}{[Na]}$ in den Versuchen 1—20 der Tabelle 6 berechnet. Die Werte sind in Tabelle 8 zusammengestellt und in Figur 6 zu einer Kurve vereinigt.

[1]) Vergl. Ber. Deutsch. Chem. Gesellsch. 1913, **46**, 870.

Tabelle 8.

[Na] = 0,792						[Na] = 1,186					
No.	$\frac{[CO_3]}{[Na]}$	Stufe	No.	$\frac{[CO_3]}{[Na]}$	Stufe	No.	$\frac{[CO_3]}{[Na]}$	Stufe	No.	$\frac{[CO_3]}{[Na]}$	Stufe
1	0,5581	9,95	6	0,9671	8,70	11	0,5558	10,10	16	0,9621	8,55
2	0,6607	9,55	7	1,008	7,90	12	0,6568	9,80	17	0,9924	8,40
3	0,8165	9,50	8	1,019	7,20	13	0,8659	9,50	18	1,012	8,00
4	0,8937	9,30	9	1,043	7,10	14	0,9047	9,20	19	1,044	7,35
5	0,9329	8,95	10	1,068	6,95	15	0,9292	9,00	20	1,051	7,05

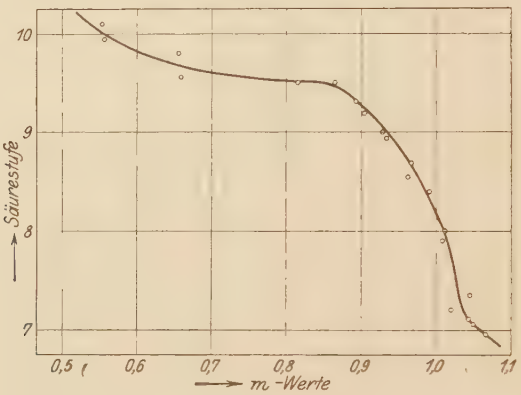

Fig. 6.
Graphische Darstellung der m-Werte.

Wie aus der Kurve ersichtlich ist, fallen nur wenige Punkte aus dem Bilde heraus; diese Unstimmigkeiten können jedoch Versuchsfehlern zur Last gelegt werden. Aus der Kurve entnehmen wir nun die Verhältnisse für die Stufen 10,0, 9.5, 9,0, 8,5, 8,0, 7,5, 7,0. Es ergibt sich:

Stufe:	10,0	9,5	9,0	8,5	8,0	7,5	7,0
Verhältnis: $\frac{[CO_3]}{[Na]}$	0,56	0,84	0,93	0,98	1,01	1,02	1,06

Aus der Kurve (Fig. 6) ergibt sich durch graphische Interpolation das Verhältnis $\frac{[CO_3]}{[Na]}$ für jede beliebige Zwischenstufe und damit auch die Menge der umgesetzten Reagenzien. Aus dem Kurvenbilde geht zugleich hervor, daß das Verhältnis von Bicarbonat zu Carbonat, mit dem ja das vorstehend benutzte Verhältnis $\frac{[CO_3]}{[Na]}$ eng zusammenhängt, von der Konzentration unabhängig ist. Denn sonst könnten sich ja die aus den beiden Versuchsreihen mit verschiedenen Konzentrationen gewonnenen Werte der Versuche 1—10 einerseits und 11—20 andererseits bei graphischer Darstellung nicht zu der gleichen Kurve zusammenfügen, wie es doch in der Tat der Fall ist. Das Verhältnis von Bicarbonat zu Carbonat in der Lösung läßt sich aus

dem Quotienten $\frac{[CO_3]}{[Na]}$ durch folgende Überlegung finden: Wenn in der Lösung nur Carbonat vorhanden wäre, so wäre das Verhältnis von $\frac{[CO_3]}{[Na]} = 0{,}5$. Wäre andererseits nur Bicarbonat vorhanden, so hätte $\frac{[CO_3]}{[Na]}$ den Wert 1,00. Bei den Mischungen von Bicarbonat und Carbonat hat daher der genannte Quotient einen zwischen 0,5 und 1,0 liegenden Wert. Sei m das Verhältnis $\frac{[CO_3]}{[Na]}$, so wird die Differenz $m - 0{,}5$ einer Umwandlung von $\frac{100\,(m—0{,}5)}{0{,}5}$ % des Na in Bicarbonat entsprechen, sodaß dann noch $100\,.\,(2—2\,m)$ % Na als Carbonat übrig bleiben. Ist also z. B. bei Stufe 10 das Verhältnis $m = 0{,}56$, so können wir sagen, daß 12 % des Na als Bicarbonat, 88 % als Carbonat in Lösung sind. Wir können somit für jede beliebige Carbonat- oder Laugenkonzentration denjenigen Teil des Na in % angeben, der sich als Bicarbonat in Lösung befindet. Nennen wir B die anfängliche Laugenkonzentration, so ist nach früheren Auseinandersetzungen die anfängliche Carbonatkonzentration $= \frac{B}{2}$. Haben wir dann etwa die Säurestufe 9, für die sich nach obiger Zusammenstellung $m = 0{,}93$ ergibt, so finden wir, wie oben abgeleitet, daß $\frac{100\,(0{,}93—0{,}5)}{0{,}5} = 86$ % des Natriums an HCO_3, demnach 14 % an CO_3 gebunden sein müssen. Folglich sind außer den $\frac{B}{2}$ Molen CO_2, die vor Beginn der eigentlichen Zeitreaktion durch Umwandlung der Base in Carbonat verbraucht wurden, im Verlaufe der eigentlichen Zeitreaktion noch $\frac{B\,.\,0{,}86}{2} = B\ (m - 0{,}5)$ Mole CO_2 durch Bicarbonatbildung verschwunden, denn aus je einem Mol Na_2CO_3 entstehen ja 2 Mole $NaHCO_3$. Auf diese Weise sind nun die verbrauchten Kohlendioxydmengen (x) bei den in den Tabellen 9 und 10 zusammengestellten Versuchen berechnet.

Bei den Carbonatversuchen der Tabellen 11 und 12 wurde natürlich ganz analog verfahren.

Bei Ammoniak (Tabelle 10) wurde angenommen, daß das Verhältnis von NH_3 zu verbrauchtem CO_2 maßgebend für die Säurestufe sei, nicht aber die Gesamtkonzentration — eine Annahme, die ohne Zweifel gestattet ist —, ferner daß das gebildete Ammoniumsalz im wesentlichen Bicarbonat sei. Letzteres erscheint wegen der viel höheren Hydrolyse des Ammoniumcarbonats, wie man durch Überschlagsrechnung findet, zulässig.

e) Rechnerische Verwertung der Ergebnisse. In den Tabellen 9—12 sind die Versuchswerte der Tabellen 1—6 noch einmal zusammengestellt. A ist die Kohlensäure-, B die Laugenkonzentration in Mol-Normalitäten vor Beginn der Neutralisation. Wenn wir die Reaktion als bimolekular auffassen, ist mithin nach den vorstehenden Erörterungen a, die Anfangskonzentration des Kohlendioxyds zu Beginn der meßbaren Zeitreaktion, bei den Versuchen mit Lauge $= A - \frac{B}{2}$, bei den Carbonat- und Ammoniakversuchen dagegen $= A$. Nach dem unimolekularen Schema ist jedoch in allen Fällen $a = A$ zu setzen. x ist die während der eigentlichen

Zeitreaktion in der Zeit t umgesetzte Menge des Kohlendioxyds in demselben Maße gemessen; es ist bei den Laugen- und Carbonatversuchen in der angegebenen Weise aus dem zu der betreffenden Stufe gehörenden Verhältnis $\frac{[CO_3]}{[Na]}$ berechnet, bei den Ammoniakversuchen dagegen unmittelbar der Kurve Fig. 5 (S. 20) entnommen. Unter k in Spalte 2 finden sich zunächst die Geschwindigkeitskonstanten, die unter der im Anfange angeführten Annahme, daß die Reaktion unimolekular verlaufe, berechnet sind.

Tabelle 9.

Natronlauge (Versuche der Tabelle 1).

No	k (unimolekul.)	Stufe	m	A	B	a (bimolekul.)	x	A—x	k_{zw} (Zwischenstufe)
1	0,060	10,0	0,56	0,004083	0,00219	0,002988	0,00123	0,002853	—
2	0,081	9,5	0,84	0,004064	„	0,002969	0,00185	0,002214	—
3	0,064	8,0	1,01	0,004262	„	0,003167	0,00222	0,002042	—
4	0,066	8,0	1,01	0,004093	„	0,002998	„	0,001873	0,0029
5	0,050	7,5	1,02	„	„	„	0,00224	0,001853	0,0028
6	0,049	7,0	1,06	„	„	„	0,00233	0,001763	
7	0,049	10,0	0,56	„	0,00263	0,002778	0,00147	0,002623	—
8	0,074	9,5	0,84	0,004064	„	0,002749	0,00221	0,001854	—
9	0,056	8,0	1,01	0,004093	„	0,002778	0,00265	0,001443	0,0048
10	0,046	7,5	1,02	„	„	„	0,00268	0,001413	
11	0,050	7,0	1,06	0,004187	„	0,002872	0,00279	0,001397	—
12	0,049	10,0	0,56	0,008148	0,00525	0,005523	0,00294	0,005208	—
13	0,054	8,0	1,01	0,008450	„	0,005825	0,00530	0,00315	0,55
14	0,046	7,5	1,02	„	„	„	0,00536	0,00309	
15	0,046	7,0	1,06	0,008298	„	0,005673	0,00557	0,002728	—
16	0,030	7,5	1,02	0,004460	0,00330	0,002845	0,00337	0,00109	—
17	0,044	7,5	1,02	0,008742	„	0,007127	„	0,005372	—
18	0,054	8,0	1,01	0,00362	0,00280	0,00222	0,00283	0,00079	
19	0,048	7,5	1,02	0,00355	„	0,00215	0,00286	0,00069	0,019
20	0,045	7,0	1,06	0,00362	„	0,00222	0,00297	0,00065	
21	0,059	8,0	1,01	0,00384	0,00320	0,00224	0,00323	0,00061	0,0081
22	0,051	7,5	1,02	„	„	„	0,00326	0,00358	0,079
23	0,053	7,0	1,06	„	„	„	0,00339	0,00045	

Tabelle 10.

Kalilauge (Versuche der Tabelle 1).

No.	k (unimolekul.)	Stufe	A	B	x	A—x	k_{zw} (Zwischenstufe)
24	0,064	8,0	0,00417	0,00327	0,00329	0,00088	—
25	0,040	7,5	0,00416	„	0,00333	0,00083	—
26	0,041	7,0	0,00414	„	0,00346	0,00068	—
27	0,059	8,0	0,00427	0,00196	0,00198	0,00229	—
28	0,049	7,5	0,00434	„	0,00200	0,00234	—
29	0,044	7,0	0,00430	„	0,00208	0,00222	—
30	0,050	8,0	0,00842	0,00653	0,00661	0,00181	—
31	0,040	7,5	0,00832	„	0,00667	0,00165	—
32	0,042	7,0	0,00842	„	0,00693	0,00149	—

Tetraäthylammoniumhydroxyd (Versuche der Tabelle 1).

No.	k (unimolekul.)	Stufe	A	B	x	A—x	k_{zw} (Zwischenstufe)
33	0,039	7,5	0,00414	0,00309	0,00316	0,00098	—
34	0,036	7,5	0,00828	0,00617	0,00630	0,00198	—
35	0,030	7,5	0,00423	0,00282	0,00288	0,00135	—
			Ammoniak (Versuche der Tabelle 1).				
36	0,0070	8,0	0,00446	0,00187	0,00169	0,00277	—
37	0,0061	7,5	0,00422	0,00140	0,00128	0,00294	—
38	0,0064	7,0	0,00452	„	0,00138	0,00314	—
39	0,0063	7,5	„	0,000934	0,000855	0,00367	0,0096
40	0,0065	7,0	„	„	0,000919	0,00360	
41	0,0055	7,5	0,00903	0,00187	0,00171	0,00732	0,0090
42	0,0057	7,0	„	„	0,00184	0,00719	
43	0,0066	8,0	0,00441	0,00280	0,00253	0,00188	—

Tabelle 11.
Natriumcarbonat (Versuche der Tabelle 2).

No.	k (unimolekul.)	Stufe	m	A (= a)	B (= b)	x	A—x	k_{zw} (Zwischenstufe)
44	0,0132	9,5	0,84	0,00425	0,00158	0,000537	0,003713	0,0279
45	0,0162	8,5	0,98	„	„	0,000758	0,003492	
46	0,0124	8,0	1,01	0,00426	„	0,000806	0,003454	0,0014
47	0,0106	7,5	1,02	„	„	0,000822	0,003438	
48	0,0152	9,5	0,84	0,00428	0,002375	0,000808	0,003472	—
49	0,0157	8,5	0,98	0,00424	„	0,00114	0,00310	—
50	0,0117	8,0	1,01	0,00427	„	0,00121	0,00306	0,0009
51	0,0090	7,5	1,02	0,00428	„	0,00123	0,00305	
52	0,0132	9,5	0,84	0,00856	0,00158	0,000537	0,008023	—
53	0,0158	8,5	0,98	0,00851	„	0,000758	0,007752	—
54	0,0120	8,0	1,01	0,00857	„	0,000806	0,007764	0,0016
55	0,0113	7,5	1,02	„	„	0,000822	0,007748	

Tabelle 12.
Natriumcarbonat in Gegenwart von Bicarbonat (Versuche der Tabelle 3).

Nr.	k (unimolekul.)	Stufe	m	A	B	x	A—x	C
56	0,0069	7,5	1,02	0,00449	0,00225	0,00115	0,00334	0,00251
57	0,0082	7,5	1,02	0,00401	„	„	0,00286	0,00090

Ich will die dem obigen Schema zugrunde liegende Annahme zunächst besprechen. Mit A. Thiel[1]) nehme ich an, daß die Geschwindigkeit der Neutralisation von der Reaktion $CO_2 + H_2O = H_2CO_3$ bestimmt wird, bei unimolekularem Verlauf müßte

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Gesellsch. 1913, 46, 867.

daher der Vorgang nur von der Kohlendioxydkonzentration abhängen. Die Wasserkonzentration kann konstant gesetzt werden. Die Geschwindigkeit der Reaktion müßte daher

$$(I) \quad \frac{dx}{dt} = k\ (a - x)$$

sein, wenn dx die in der Zeit dt umgesetzte Menge und a die Anfangskonzentration, x die umgesetzte Menge des Kohlendioxyds bedeutet; k ist die Geschwindigkeitskonstante. Das Integral dieser Differentialgleichung lautet $kt = \ln \frac{a}{a - x}$. Verläuft nun unsere Neutralisation nach diesem Schema, so müssen sich für k bei allen unseren Versuchen konstante Werte ergeben. Wollen wir die Reaktion zwischen den Zeiten t_2 und t_1 untersuchen, so müssen wir zwischen den Grenzen t_2 und t_1 integrieren. Als Integral ergibt sich dann

$$(II) \quad k\ (t_2 - t_1) = \ln \frac{a - x_1}{a - x_2}.$$

Das Ergebnis für k muß dasselbe sein. Die nach Gleichung II berechneten Konstanten finden sich ebenfalls in der Tabelle unter k_{zw}. Zur besseren Orientierung sind die letztgenannten k-Werte mit Klammern versehen, welche die Versuche umfassen, aus denen die k-Werte nach Gleichung II abgeleitet sind.

Vergleichen wir die Konstanten unter sich, so sehen wir zunächst z. B. bei Versuch 1—6, daß die einzelnen Werte von 2 an regelmäßig mit der Stufe fallen. Dieselbe Gesetzmäßigkeit läßt sich in allen anderen Reihen erkennen, mit Ausnahme der Ammoniakversuche; hier bilden die Werte für k sämtlich konstante Zahlen. Auch die Carbonatwerte sind deutlich durchweg niedriger als die Laugenwerte. Hierin prägt sich die augenfällige Eigentümlichkeit der Reaktion aus, unter sonst gleichen Verhältnissen mit Lauge am schnellsten, mit Carbonat langsamer und mit Ammoniak am langsamsten zu verlaufen. Wir müssen aus diesem Bilde schließen, daß der Vorgang nicht nach dem angenommenen Schema verläuft, daß vielmehr außerdem die Konzentration der OH′-Ionen eine entscheidende Rolle spielt.

Untersuchen wir daher, ob die Reaktion dem bimolekularen Schema gehorcht d. h. ob ihre Geschwindigkeit außer von der Kohlendioxydkonzentration auch von der OH′-Konzentration abhängig ist. In diesem Falle lautet die Differentialgleichung:

$$(III) \quad \frac{dx}{dt} = k \cdot (a - x) \cdot [OH'].$$

In dieser Gleichung muß OH′ als Funktion von a, B und x ausgedrückt werden. Wie wir oben gesehen haben, ist in der Versuchslösung (abgesehen von Ammoniak) in jedem Augenblicke ein kompliziertes Gleichgewicht zwischen Carbonat, Bicarbonat und Kohlensäure vorhanden. Ich nehme zunächst wieder an, daß bei Beginn der eigentlichen Zeitreaktion alle Lauge schon in Carbonat umgewandelt sei. Infolge der Hydrolyse des Bicarbonats wird in allen bicarbonathaltigen Lösungen das Gleichgewicht $Na_2CO_3 + H_2CO_3 \rightleftarrows 2NaHCO_3$ berücksichtigt werden müssen. Aber auch das Carbonat ist merklich hydrolysiert, wir müssen somit noch folgendes Gleichgewicht beachten: $Na_2CO_3 + H_2O \rightleftarrows NaHCO_3 + NaOH$. Die OH′-Konzentration einer solchen Lösung ergibt sich aus der Gleichung $\frac{[OH'] \cdot [HCO_3']}{[CO_3'']} = k_h = 3{,}3 \cdot 10^{-5}$, in der k_h die Hydrolysenkonstante bedeutet. Mithin ist $[OH'] = \frac{k_h \cdot [CO_3'']}{[HCO_3']}$. Die Konzen-

tration des CO_3'' hatten wir bei unseren früheren Berechnungen gleich der anfänglichen Carbonatkonzentration (d. h. der anfänglichen halben Laugenkonzentration) gesetzt, vermindert um den Betrag der umgesetzten Kohlensäure, die ja einen Teil des Carbonats zu Bicarbonat verwandelt hat. Das war dort möglich, weil es sich lediglich um ein Verfahren zur Ermittelung des verbrauchten CO_2 aus dem „Bruttoverhältnis“ $\frac{[CO_3]}{[Na]}$ handelte. Der genannte Quotient stellt also nur eine stöchiometrische Rechengröße dar. Hier dagegen handelt es sich um die Frage, in welcher Weise das verbrauchte CO_2 zur Verminderung der CO_3''- und zur Vermehrung der HCO_3'-Konzentration beiträgt. Könnten wir von der Hydrolyse des Carbonats und des Bicarbonats absehen, so hätte die einfache Gleichung $[OH'] = k_h \frac{\left(\frac{B}{2} - x\right)}{2x}$ Geltung, weil dann auf jedes verschwindende Mol Carbonat 2 Mole Bicarbonat entständen. Wie uns die Gleichgewichte jedoch erkennen lassen, ist das durchaus nicht der Fall; denn verschwindet etwas Carbonat, so wird Bicarbonat gebildet, wegen der Hydrolyse spaltet sich aber auch wieder etwas Bicarbonat rückwärts in Carbonat und Lauge. Wir können dem Rechnung tragen, indem wir das x im Zähler wie im Nenner mit je einem Faktor (f bezw. f′) versehen, der einen von Stufe zu Stufe etwas verschiedenen Wert hat. Wir erhalten dann: $[OH'] = k_h \frac{\left(\frac{B}{2} - fx\right)}{f'x}$, wobei in f′ bereits der im Nenner der einfachen Gleichung enthaltene Faktor 2 steckt. f und f′ müssen nun auf irgend eine Weise bestimmt werden. Greifen wir z. B. Stufe 10 heraus; hier ist uns folgende Gleichung bekannt:

$$(IV) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad [OH'] = \frac{B_{10}}{C_{10}} \cdot k_h,$$

wenn unter B_{10} und C_{10} die bei Stufe 10 vorhandenen Carbonat- bezw. Bicarbonatkonzentrationen verstanden sind. Der Quotient $\frac{B_{10}}{C_{10}}$ ist aber gegeben, wenn $[OH']$ durch die Beziehung $[OH'] = \frac{k_w}{[H^+]}$ bekannt ist (k_w ist die Konstante des Wassers bei 4° C und $= 2 \cdot 10^{-15}$, $[H^+]$ ist durch die Stufe festgelegt). $\frac{B_{10}}{C_{10}}$ ergibt sich mithin in Stufe 10 zu 0,06. Außerdem ist uns die Summe $B_{10} + C_{10}$ bekannt, sie ist gleich der anfänglichen Carbonatmenge, vermehrt um die zugesetzte Kohlendioxydmenge, also:

$$(V) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad B_{10} + C_{10} = \frac{B}{2} + x.$$

Aus (IV) und (V) läßt sich B_{10} und C_{10} berechnen. B_{10} ist aber ferner gleich der anfänglichen Carbonatmenge, vermindert um den Betrag des hydrolysierten Anteils (c) und um den in Bicarbonat übergeführten Teil (fx):

$$(VI) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad B_{10} = \frac{B}{2} - c - fx,$$

dementsprechend ist C_{10} gleich dem hydrolysierten Anteil der anfänglichen Carbonatkonzentration (c) vermehrt um das neu gebildete Bicarbonat:

$$(VII) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad C_{10} = c + f'x.$$

Aus (VI) und (VII) lassen sich, da wir über die Hydrolyse von Carbonatlösungen und mithin auch über den Wert von c genau unterrichtet sind, f und f′ bestimmen. Diese Werte wurden für die Carbonatversuche 44, 45, 48 und 49, ergänzt durch einige neue Messungen, berechnet (Tabelle 13).

Tabelle 13.

No.	Stufe	f	f′	No.	Stufe	f	f′
—	10,0	4,1	5,1	—	10,0	4,2	5,2
44	9,5	0,95	1,95	48	9,5	0,97	1,97
—	9,0	0,94	1,94	—	9,0	0,96	1,96
45	8,5	0,91	1,91	49	8,5	0,93	1,93

Wie wir sehen, besitzen f und f′ innerhalb der Stufen 9,5—8,5 nahezu die konstanten Werte von etwa 0,94 und 1,94. Bei Stufe 10 ergeben sich weit höhere Werte. Die Bedeutung unserer Faktoren f und f′ ist die, daß, wenn x Mole CO_2 umgesetzt werden, etwas weniger als x Mole CO_3'' in HCO_3' übergehen, da ein kleiner Rest wieder rückwärts durch die Hydrolyse des HCO_3' entsteht. Andererseits ist auch die Zunahme des HCO_3' etwas geringer als 2x, eben wegen des rückwärtigen Zerfalls. Die Differenz zwischen $f' \cdot x$ und $f \cdot x$ ist aber natürlich genau gleich x.

Unsere Ausgangsgleichung für das bimolekulare Schema nimmt nunmehr die Form an

$$\text{(VIII)} \quad \frac{dx}{dt} = k\,(a - x)\,\frac{\frac{B}{2} - f \cdot x}{f' \cdot x} \cdot k_h \quad \text{oder} \quad \frac{dx}{dt} = k'\,(a - x)\,\frac{\left(\frac{B}{2f} - x\right)}{x},$$

wenn $k' = k \cdot k_h \cdot \frac{f}{f'}$ ist.

Integriert lautet diese Differentialgleichung

$$\text{(IX)} \quad k \cdot t = \frac{1}{a - \frac{B}{2f}} \left(\frac{B}{2f} \ln \frac{\frac{B}{2f}}{\frac{B}{2f} - x} - a \ln \frac{a}{a - x} \right).$$

Tabelle 14.

Versuche mit Natronlauge.			Versuche mit Carbonat.		
No.	Stufe	k (bimolekular)	No.	Stufe	k (bimolekular)
1	10,0	239	44	9,5	1270
2	9,5	1768	45	8,5	6160
7	10,0	184	48	9,5	1510
8	9,5	1672	49	8,5	7140
12	10,0	192	52	9,5	1140
			53	8,5	5090

In Tabelle 14 seien nun die Konstanten mitgeteilt, die sich für Natronlauge- und Carbonatversuche ergeben.

Die Werte für die Stufe 10 fallen hier ganz heraus, was mit der eben erwähnten Abweichung der f- und f'-Werte zusammenhängen kann und darauf hinweist, daß hier das angenommene Reaktionsschema nicht stimmt.

Für das Ammoniak konnte nur aus den Versuchen 36 und 43 die bimolekulare Konstante berechnet werden. Auch hier gehen wir von der Gleichung aus:

$$\frac{dx}{dt} = k\ (a - x) \cdot [OH'].$$

Da man hier Ammoniumbicarbonat als völlig ionisiert und Ammoniak als ungespalten ansehen kann, so läßt sich $[OH']$ aus dem Ionengleichgewicht des Ammoniaks berechnen:

$$\frac{[NH_4^{\cdot}] \cdot [OH']}{[NH_4OH]} = 1{,}8 \cdot 10^{-5};\ [OH'] = 1{,}8 \cdot 10^{-5}\ \frac{[NH_4OH]}{[NH_4^{\cdot}]}.$$

NH_4 ist dann $= x$, $NH_4OH = (b - x)$ zu setzen. Wir erhalten also:

$$\frac{dx}{dt} = k\ (a - x)\ \frac{(b - x)}{x} \cdot 1{,}8 \cdot 10^{-5}.$$

Daraus ergibt sich für Versuch 36 $k = 1055$ und für Versuch 43 $k = 880$.

Was zeigen uns die bimolekularen Konstanten? Zunächst, daß auch der einfache bimolekulare Verlauf nicht durchweg befolgt wird, da die Konstanten je nach der Lage der Endstufe recht verschieden ausfallen. Vergleichen wir bei Lauge- und Carbonatversuchen die k-Werte von Stufe 10, 9,5 und 8,5 untereinander, so sehen wir, daß, wenn sie auch bei einer und derselben Stufe befriedigend übereinstimmen, sie von Stufe 10 bis 8,5 beträchtlich steigen. Die Schwierigkeiten, die einer exakten Analyse nach dem hier notwendigerweise angewandten Verfahren entgegenstehen, steigen bei den Versuchen mit den starken Basen bei der Annäherung an den Neutralpunkt. Bei dem Ammoniak dagegen lassen sich die Ergebnisse nur in den weniger stark alkalischen Lösungen verwerten. Es hat den Anschein, als ob neben der bimolekularen Reaktion noch eine zweite Reaktion einherginge, deren Geschwindigkeit mit steigender $H^{\cdot}$-Konzentration stark wächst. Ein Analogon hierzu ist vielleicht in der Autokatalyse des γ-Valerolactons zu sehen, von dem weiter unten die Rede sein wird.

f) Über den Einfluß gewisser Reagenzien. Nachdem in den letzten Kapiteln das Schema der Zeitreaktion der Kohlensäure behandelt worden ist, wollen wir uns mit der Frage befassen, ob und wie die langsame Neutralisation von gewissen Reagenzien beeinflußt wird. Wir greifen von organischen Körpern zunächst die Alkohole heraus. Die Versuchsanordnung war dieselbe wie die unter II c beschriebene, d. h. 5 ccm $^1/_{10}$ N.-Lauge wurden mit 25 ccm Kohlensäurewasser in 250 ccm Gesamt-Volumen versetzt, nur wurde das zu untersuchende Reagens entweder der Lauge oder der Säure hinzugefügt. Alle Zeiten wurden bis zur Vergleichsstufe 7,5, nur die Versuche mit Methylalkohol bis zur Stufe 8 gemessen. Veränderte der betreffende Körper die Stufe, was durch einen Vorversuch festgestellt wurde, so wurde die gleiche Menge desselben zu der Versuchslösung und der Vergleichslösung gegeben, wenn keine anderweitigen Reaktionen zu erwarten waren. Von Alkoholen wurden Methylalkohol, Äthylalkohol und Glycerin untersucht. Die beiden ersteren wurden

vor dem Versuche über Kalk destilliert, der letztere wurde als doppelt destilliertes Präparat von Kahlbaum bezogen. Die Alkohole reagierten alle neutral (gegen Methylrot). Tabelle 15 gibt eine Übersicht über diese Versuche.

Tabelle 15.

Nr.	Reagens	zuges. Menge	Zeit in Sek.	Nr.	Reagens	zuges. Menge	Zeit in Sek.
1	Blinder Versuch	—	13,7	6	Blinder Versuch	—	18,0
2	Äthylalkohol	4 ccm	12,0	7	Methylalkohol	10 ccm	5,3
3	„	10 ccm	10,7	8	Blinder Versuch	—	13,3
4	„	20 ccm	8,3	9	Glycerin	10 ccm	5,0
5	„	50 ccm	4,7	10	Blinder Versuch	—	14,0
				11	Aceton	10 ccm	12,0

Aus der Tabelle geht hervor, daß die drei Alkohole durchweg die Neutralisation beschleunigen, und zwar, wie der Äthylalkohol zeigt, um so mehr, je größer die zugesetzte Menge des Reagenzes ist. Aceton zeigte nur eine kleine Beschleunigung. Von organischen Körpern wurden außerdem noch Anilin und p-Aminophenolhydrochlorid untersucht. Da das Anilin selbst eine Base ist, so mußte hier eine etwas abweichende Versuchstechnik angewandt werden. 20 ccm einer 2%-igen Anilinlösung wurden auf 250 ccm verdünnt und 1 ccm α-Naphtholphthalein zugesetzt. Diese Mischung diente als Standardlösung, und bis zu dieser Färbung wurde die Zeit gemessen. Bei dieser Versuchsanordnung war es ausgeschlossen, daß vor Erreichung der Anilinstufe diese Base in Reaktion mit der Kohlensäure trat, da Anilin eine im Vergleich mit Natronlauge sehr schwache Base ist und daher von der Säure erst verbraucht werden wird, wenn die [OH']-Konzentration der Natronlauge auf den Wert der [OH']-Konzentration von Anilin gesunken ist. Die eigentlichen Zeitversuche wurden in der üblichen Weise im Gesamt-Volumen von 250 ccm mit 6 ccm $^1/_{10}$ N.-Natronlauge und 25 ccm Kohlensäurewasser angestellt. Zunächst wurde auch hier ein blinder Versuch angesetzt, sodann mehrere Versuche mit steigender Anilinmenge. Es ergab sich:

Blinder Versuch	Zusatz von Anilin				
	4 ccm	6 ccm	10 ccm	15 ccm	20 ccm
Zeit (Sek.): 16,0	8,9	7,7	6,0	4,7	3,8

Wie ersichtlich, beschleunigt das Anilin die Zeitreaktion erheblich. Bemerkenswert ist, daß, nachdem der Vergleichston erreicht ist, sich die Farbe nur äußerst langsam nach der sauren Seite verschiebt; die Erklärung dafür ist, daß in diesem Gebiete die Neutralisation des Anilins durch Kohlensäure stattfindet, die der sehr schwachen Basizität entsprechend sehr langsam verläuft. Eine merkliche Verlangsamung gab eine p-Aminophenolhydrochloridlösung. Das freie Phenol konnte nicht verwendet werden, da es sich durch Sauerstoffabsorption zu schnell bräunte. Das Hydrochlorid, das wohl haltbar ist, in neutraler Lösung sich jedoch auch schnell veränderte, wurde dreimal aus verdünnter Salzsäure umkrystallisiert und in salzsäurehaltigem Wasser aufbewahrt; die Lösung war schwach violett gefärbt. Die Versuchstechnik war folgende: 10 ccm der 6%-igen Lösung wurden wie bei den früheren Versuchen dem kohlensäurehaltigen Wasser zugefügt. Die Laugenmenge wurde um

die den 10 ccm der salzsauren Phenollösung äquivalente Menge $^1/_{10}$ N.-Natronlauge vermehrt. Gemessen wurde die Zeit bis zur Stufe 7,5. Ein blinder Versuch ergab 18 Sekunden. Versuche mit Phenolzusatz erforderten 55—60 Sekunden. Da das Phenol etwas gefärbt war, wurde der Ton von 7,5 nicht genau erreicht. Der Endpunkt konnte jedoch mit ziemlicher Sicherheit festgestellt werden.

Ich komme nunmehr zu dem Einfluß, den anorganische Neutralsalze auf die Zeitreaktion ausüben. Untersucht wurden Kaliumchlorid, Natriumchlorid, Kaliumsulfat und Natriumsulfat. Die Versuchstechnik war dieselbe wie bei den Alkoholversuchen. Zugesetzt wurde stets eine bestimmte Menge der mit dem betreffenden Neutralsalz bei 15° C gesättigten Lösung. Zur Verwendung kamen analysenreine Kahlbaum-Präparate. Aus der Tabelle 16 geht zunächst hervor, daß alle Neutralsalze die Zeitreaktion verzögern. Nun ist aber bekannt, daß starke Salzlösungen die Stufe beeinflussen, und zwar derart, daß die Stufen sauerer erscheinen, als sie in Wirklichkeit sind. Wenn z. B. der Standardlösung 7,5 36 g NaCl (enthalten in 100 ccm einer gesättigten Kochsalzlösung) zugesetzt wurden, so ergab sich nach dem Auflösen etwa die Stufe 7,1. Auf unsere Versuche übertragen heißt dies, daß die wahre Stufe 7,5 zu früh erreicht wird, mit anderen Worten: Die Zeiten würden, falls wir die Standardlösungen mit den entsprechenden Mengen Natriumchlorid versetzten, noch länger werden.

Tabelle 16.

No.	Reagens	Zuges. Menge	Zeit in Sek.	No.	Reagens	Zuges. Menge	Zeit in Sek.
1	KCl-Lösung	0	11,9	9	K_2SO_4-Lösung	0	12,7
2	„	20 ccm	15,3	10	„	20 ccm	15,4
3	„	50 ccm	15,8	11	„	50 ccm	16,9
4	„	100 ccm	13,6	12	„	100 ccm	16,4
5	NaCl-Lösung	0	13,2	13	Na_2SO_4-Lösung	0	12,7
6	„	20 ccm	19,0	14	„	20 ccm	17,2
7	„	50 ccm	19,9	15	„	50 ccm	17,8
8	„	100 ccm	20,2	16	„	100 ccm	17,2

Eine scheinbare Abweichung zeigen die Versuche 4, 12 und 16, die trotz Gegenwart größerer Mengen Neutralsalz doch kleinere Zeiten als die Versuche 3, 11 und 15 lieferten. Die Erklärung liegt in der Tatsache, daß die in 100 ccm enthaltene Salzmenge die Stufe soweit nach dem sauren Gebiete verschiebt, daß die richtige Vergleichsstufe viel zu früh erreicht wird, und daher die geringe Verlangsamung, die durch die größere Salzkonzentration hervorgebracht wird, die Verchiebung nicht mehr ausgleichen kann. Beim Kochsalz, das die größte Löslichkeit von den 4 Salzen besitzt, dessen Lösung daher in 100 ccm am meisten Neutralsalz enthält, kann die große Konzentration die Verschiebung der Stufe gerade noch ausgleichen, was aus den Versuchen 7 und 8 hervorgeht.

III. Die Gleichgewichtsverhältnisse in Kohlendioxydlösungen.

In den meisten chemischen Lehrbüchern wird die Kohlensäure als sehr schwache Säure bezeichnet. Den Anlaß hierzu gibt vor allem die durch Leitfähigkeitsmessungen bestimmte Dissoziationskonstante der Kohlensäure, die allerdings den äußerst kleinen

Wert von $3{,}04 \cdot 10^{-7}$ besitzt[1]). Bekanntlich gibt die Konstante einer Säure den Quotienten an aus dem Produkte von Anionen- und Kationenkonzentration einerseits und der Konzentration des ungespaltenen Anteils andererseits. Für die Kohlensäure lautet dieser Quotient: $\frac{[H^{\cdot}] \cdot [HCO_3']}{\text{ungespaltene Säure}}$. Aus physikalischen und chemischen Eigenschaften von wässerigen Kohlensäurelösungen kann man schließen, daß die ungespaltene Kohlensäure in diesen Lösungen nicht als solche, sondern größtenteils als gelöstes freies Kohlendioxyd vorliegt. Es bestehen folgende Gleichgewichte:

$$CO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3 \rightleftarrows H^{\cdot} + HCO_3' \cdot$$

Da nun sowohl CO_2 wie H_2CO_3 elektrisch indifferente Körper sind, so verhalten sich beide bei der Leitfähigkeitsbestimmung gleich und bilden somit den ungespaltenen Anteil. Mithin entspricht die Konstante $3{,}04 \cdot 10^{-7}$ dem Quotienten $\frac{[H^{\cdot}] \cdot [HCO_3']}{[H_2CO_3] + [CO_2]}$. Dieser Wert drückt also nur die scheinbare Stärke der Kohlensäure aus, die wahre Konstante muß den Wert $\frac{[H^{\cdot}] \cdot [HCO_3']}{[H_2CO_3]}$ haben und wird, wie schon die einfache Überlegung zeigt, die scheinbare Konstante an Größe überragen. Da es nun vor allen Dingen für das Kapitel der Verwandtschaftslehre wünschenswert war, die wahre Konstante zu kennen, so habe ich sie nach einer verhältnismäßig einfachen Methode ausgewertet. Was uns seither bei den Gleichgewichtsverhältnissen der Kohlensäure fehlte, war der zahlenmäßige Ausdruck des Verhältnisses $[H^{\cdot} + HCO_3'] : H_2CO_3$. Auf die Bestimmung dieser Größe soll im folgenden eingegangen werden.

a) Grundlagen der Messungen. Wenn wir in dem Gleichgewichtsschema der wässerigen Kohlensäurelösungen den als CO_2 gelösten Anteil mit a, den Anteil, der auf H_2CO_3 fällt, mit b und den gespaltenen Teil $(H^{\cdot} + HCO_3')$ mit c bezeichnen, so haben wir

$$\underset{a}{CO_2} + H_2O \rightleftarrows \underset{b}{H_2CO_3} \rightleftarrows \underbrace{H^{\cdot} + HCO_3'}_{c}.$$

Von diesen Gleichgewichten sind uns bisher in einer gewöhnlichen wässerigen Kohlensäurelösung das Verhältnis $\frac{a+b}{c}$ und die Summe $a + b + c$ bekannt. Es fehlt nur die Summe $b + c$, um die Gleichgewichte vollkommen festlegen zu können. Zur Bestimmung der Summe $b + c$, mit anderen Worten zur Trennung des hydratisierten Teiles von dem als CO_2 vorhandenen Anteil, wandte ich folgendes Prinzip an:

Es wird diejenige Laugenmenge bestimmt, die gerade noch, bei Zusatz eines geeigneten Indicators, mit einer bestimmten Menge Kohlensäure einen praktisch momentanen Umschlag ergibt. Diese Laugenmenge entspricht dann der Summe $H^{\cdot} + HCO_3' + H_2CO_3$, also dem hydratisierten Anteil, der von vornherein in der Lösung vorhanden war. Ich nehme dabei an, daß in der kurzen Zeit der Neutralisation der von dem freien Kohlendioxyd nachgelieferte hydratisierte Teil praktisch gleich 0 ist. Hierbei ergeben sich zunächst die Fragen: Verläuft die Aufspaltung von Säuren und Basen zu Ionen und die Vereinigung von $H^{\cdot}$ und OH' zu Wasser praktisch momentan? und sodann: Was versteht man unter praktisch momentan? Eine Antwort auf die erste Frage ergeben die Versuche von Benedicks[2]), die zeigen, daß

[1]) Walker und Cormack, Journ. Chem. Soc. London, 1900, 77, 13.
[2]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 1910, 70, 12.

die Dauer einer gewöhnlichen Neutralisation nur von der Geschwindigkeit der Vermischung abhängt. Ähnliche Studien, die gleichzeitig auch die zweite Frage beantworten, habe ich in einer verhältnismäßig einfachen Versuchsanordnung angestellt.

Auf dem Boden eines weiten, etwa 1 Liter fassenden Standzylinders mit eingeschliffenem Deckel war ein Becherglas von 150 ccm Inhalt eingekittet. Der konzentrisch um das Becherglas verlaufende Raum faßte 250 ccm. Zur Reaktion wurde eine bestimmte Menge Lauge nebst Indicator in das Becherglas und eine etwas mehr als äquivalente Menge Säure in den äußeren Raum gebracht, und zwar Base wie Säure in der nötigen Verdünnung. Durch schnelles Umkippen und energisches Schütteln mit der Hand wurden die Flüssigkeiten vermischt. Die dazu erforderliche Zeit wurde mittels eines Metronoms bestimmt, indem ich dieses zunächst auf 0,7 Sekunden einstellte und seinen Gang nach den verschiedenen Versuchen beschleunigte, bis bei einer Einstellung der Farbton des Indicators gerade bei dem zweiten Schlage umgeschlagen war, wenn ich mit dem ersten Schlage das Umschütteln begonnen hatte. Da die Versuche eine große Übung erforderten, so konnten brauchbare Ergebnisse erst nach sehr zahlreichen Einzelversuchen gewonnen werden. Die Neutralisation wurde vorgenommen sowohl mit schwachen wie mit starken Säuren und Basen. Zur Verwendung kamen Salzsäure, Essigsäure, Harnsäure, Dehydracetsäure, von Basen Natronlauge und Ammoniak, und zwar in größeren und kleineren Konzentrationen. Dabei zeigte sich, daß die Neutralisation, nach dem Umschlage des Indicators beurteilt, unabhängig von der Stärke der Säure und Base und den beiderseitigen Konzentrationen ist. In allen Fällen ergab sich als Neutralisationszeit 0,4 Sekunden; nach 0,3 Sekunden war der Umschlag noch nicht eingetreten, nach 0,5 Sekunden war der Farbumschlag stets schon kurze Zeit vorbei. Es wurde ferner festgestellt, daß die Temperatur keinen merklichen Einfluß auf die gewöhnliche Neutralisation ausübt. Bei 13^0 C wie bei 4^0 C wurden 0,4 Sekunden bis zum Umschlag beansprucht. Als Indicator kam hier eine alkalische Lösung von Tetrachlorphenolphthalein zur Verwendung, das wegen seiner stärkeren Färbekraft und seines engeren Umschlagsgebietes dem Phenolphthalein vorzuziehen war (der Umschlag liegt etwa bei Stufe 8). Durch diese Versuche ist also festgestellt, daß die Aufspaltung von Säuren in Ionen wie auch die Vereinigung von $H^{\cdot}$ und OH' in 0,4 Sekunden, d. h. praktisch momentan oder innerhalb einer wohl lediglich zur völligen Vermischung benötigten Zeit verläuft. Wir können daher auch unserer Aufgabe die Frage zugrunde legen: Wieviel Lauge wird von einer bestimmten Kohlensäurelösung in 0,4 Sekunden bis zum Farbumschlag verbraucht? Diese Laugenmenge gäbe uns dann die von vornherein hydratisierte Menge an, wenn wir sicher wären, daß das Kohlendioxyd in den 0,4 Sekunden keine neuen hydratisierten Teile nachlieferte. Das ist nun aber wahrscheinlich der Fall, zudem wird auch die Zeitreaktion, die bei 13^0 schon sehr schnell verläuft, in 0,4 Sekunden ebenfalls einen nicht zu vernachlässigenden Teil des freien CO_2 beanspruchen. Über den Betrag der aus diesen Quellen fließenden Fehler läßt sich zurzeit noch nichts Sicheres sagen. Ferner bliebe noch festzustellen, ob etwa auch die OH'-Konzentration irgend einen Einfluß auf die eigentliche Hydratation ausübt. Aus diesen Betrachtungen können wir jedenfalls den Schluß ziehen, daß wir für den hydratisierten Teil nur einen oberen Grenzwert finden können, der dem theoretischen um so näher kommen wird, je vollständiger es gelingt, wenigstens die Hydratation so zu verlangsamen, daß der in 0,4 Sekunden neu gebildete Teil auf ein zu

vernachlässigendes Minimum eingeschränkt wird. Der folgende Abschnitt soll uns die Wege zeigen, auf denen wir zum Ziele gelangen können.

b) Versuchsanordnungen und Ergebnisse der Messungen. Es war zunächst zu untersuchen, welchen Einfluß eine wechselnde OH′-Konzentration innerhalb 0,4 Sekunden auf das Messungsergebnis ausübt. Wenn, wie wir gefunden haben, die Geschwindigkeit der Zeitreaktion mit der OH′-Konzentration steigt, so muß die nach den Schüttelversuchen auf den hydratisierten Anteil entfallende Laugenmenge um so größer werden, je größer beim Beginn des Schüttelns die Gesamt-Konzentration der Lauge war. Zu der Kohlensäurelösung wurden nun wechselnde Mengen von Lauge zugesetzt und gleichzeitig soviel Natriumacetat und Essigsäure zugefügt, daß die Säurestufe der Kohlensäure (4,3) nicht geändert wurde; die Isohydrie mußte nämlich gewahrt werden, damit das möglicherweise von der H′-Stufe abhängige Hydratationsgleichgewicht des Kohlendioxyds keine Verschiebung erlitt. Gleichzeitig wurde die Lauge um die zur Neutralisation der Essigsäure nötige Menge vermehrt. Diese Laugenmenge bewirkte also die Vergrößerung der Gesamt-Hydroxylionenkonzentration zu Anfang des Versuches. Die Messungen sind mit Natronlauge und Ammoniak bei 13° und 4° C ausgeführt worden. Im übrigen war die Versuchstechnik dieselbe wie vorher; es wurde wieder mit stufenweise vergrößerten Mengen Basen geschüttelt, bis jedesmal der Farbumschlag nach dem zweiten Schlage des Metronoms, d. h. nach 0,4 Sekunden eintrat. Die Tabelle 17 und die Kurven Fig. 7 und 8 mögen die Versuche erläutern.

Tabelle 17.

$^1/_{10}$ N.-Natronlauge. Temp. 13° C			$^1/_{10}$ N.-Natronlauge. Temp. 4° C			$^1/_{10}$ N.-Ammoniak. Temp. 13° C		
No.	Gesamt-laugenmenge	auf d. hydrat. Teil entfallen	No.	Gesamt-laugenmenge	auf d. hydrat. Teil entfallen	No.	Gesamt-laugenmenge	auf d. hydrat. Teil entfallen
1	1,95 ccm	1,11 ccm	9	0,25 ccm	0,25 ccm	14	0,52 ccm	0,52 ccm
2	2,50 „	1,11 „	10	3,65 „	0,61 „	15	6,79 „	0,56 „
3	4,54 „	1,64 „	11	6,90 „	0,86 „	16	10,44 „	0,59 „
4	6,80 „	2,00 „	12	9,50 „	1,10 „	17	15,78 „	0,71 „
5	8,33 „	2,33 „	13	10,80 „	1,22 „	$^1/_{10}$ N.-Ammoniak. Temp. 4° C		
6	10,85 „	2,65 „				18	0,14 ccm	0,14 ccm
7	12,50 „	2,95 „				19	6,35 „	0,12 „
8	15,09 „	3,39 „				20	10,01 „	0,16 „
						21	15,19 „	0,12 „

Die zweite Spalte enthält die Laugenwerte zu Anfang des Schüttelns, die dritte die auf den hydratisierten Anteil entfallende Menge. Sie ergibt sich aus der Differenz zwischen dem Anfangswert und dem auf die Essigsäure entfallenden Laugenwert.

Der Tabelle sowohl als auch den Kurven entnehmen wir, daß die scheinbare, innerhalb 0,4 Sekunden gemessene hydratisierte Menge des Kohlendioxyds durch höhere Temperaturen wie auch durch größere Laugenkonzentration vermehrt wird, denn der von der Kohlensäure in der kurzen Zeit beanspruchte Anteil der Base ist um so höher, je größer die OH′-Konzentration zu Anfang ist. Hierdurch ist nun eindeutig festgestellt, daß die bei 13° und 4° gewonnenen Werte für Natronlauge und die betreffenden Ammoniakmengen bei 13° nicht ausschließlich dem augenblicklich hydratisierten Teil entsprechen, sondern daß in diesen Werten noch ein gewisser auf

die Zeitreaktion zwischen Lauge und Kohlensäure innerhalb 0,4 Sekunden und wohl auch auf nachträgliche Hydratation entfallender Teil enthalten ist. Eine Ausnahme bilden jedoch die Versuche mit Ammoniak bei 4° C. Die Kurve verläuft hierbei parallel der Abszissenachse; dies bedeutet, daß auch bei starkem Laugenzusatz die auf den hydratisierten Teil entfallende Lauge innerhalb der Fehlergrenze dieselbe ist, mit anderen Worten: Die Hydratation und die Bindung des freien Kohlendioxyds durch die Base verläuft in Gegenwart des Ammoniaks bei 4° C so langsam, daß nach 0,4 Sekunden praktisch noch keine Kohlensäure nachgeliefert ist. Um bei den nunmehr angestellten exakten Versuchen dem theoretischen Werte noch näher zu kommen, sah ich mich nach einem Mittel um, das die Zeitreaktion mit Ammoniak noch er-

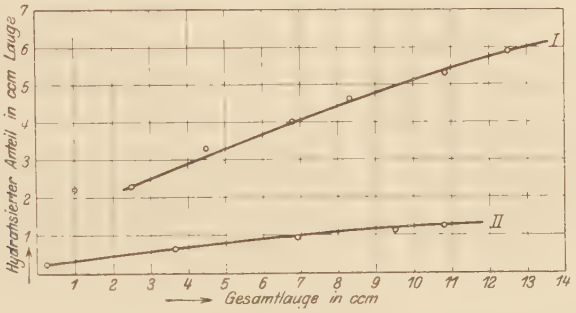

Fig. 7.
Natronlauge.
Kurve I bei 13° C, die Ordinaten sind verdoppelt. Kurve II bei 4° C.

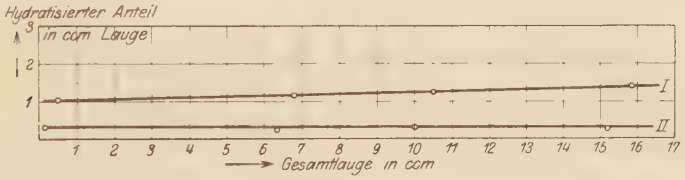

Fig. 8.
Ammoniak.
Kurve I bei 13° C, die Ordinaten sind verdoppelt.
Kurve II bei 4° C.

heblich verlangsamte. In Kapitel II haben wir schon solche Reagenzien kennen gelernt, die die gesamte Neutralisation verlangsamen, für unseren Zweck ist aber ein Reagens notwendig, das insbesondere die Hydratation verzögert. Durch einen Zufall wurde ich auf solche Substanzen aufmerksam gemacht. Als ich nämlich einige Schüttelversuche in der beschriebenen Weise mit p-Nitrophenol als Indicator ausführte, trat der Farbumschlag, der z. B. mit Methylrot bei derselben Laugenmenge nach dem zweiten Schlage erfolgte, hierbei erst nach längerer Zeit ein. Die nächstliegende Vermutung war, daß das Nitrophenol ähnlich wie Cyanin eine individuelle Umschlagsträgheit besitzt. Der Indicator ergab jedoch mit schwachen wie mit starken Säuren und Basen praktisch momentane Umschläge. Eine zweite Annahme war die, daß das p-Nitrophenol als solches die Hydratation der Kohlensäure negativ katalysierte. Von diesem Gedanken ausgehend mußte man annehmen, daß auch andere Phenole die Reaktion in derselben Weise beeinflussen. Daraufhin wurden mehrere einwertige

wie mehrwertige Phenole untersucht, und zwar Carbolsäure, Resorcin, Brenzkatechin und Hydrochinon. Zunächst wurde wieder festgestellt, wieviel Lauge nötig war, damit bei Abwesenheit der Phenole der Umschlag nach 0,4 Sekunden eintrat, und zwar wurde als Indicator Methylrot wegen des gut festzustellenden Umschlages von gelb nach rot verwendet. Alsdann wurde dieselbe Menge Lauge in Gegenwart eines Phenols zugefügt und abermals die Zeit bis zum Eintritt desselben Farbumschlags gemessen. Dabei wurde natürlich die Lauge um den dem Phenol äquivalenten Anteil, der in allen Fällen nur Bruchteile von 0,1 ccm betrug, vermehrt. Die Phenole wurden in 3%-igen wässerigen Lösungen zugesetzt, von denen bei jedem Versuch 10 ccm verwendet wurden. Es ergab sich:

	Ohne Zusatz	Nach Zusatz von			
		Phenol	Brenzkatechin	Resorcin	Hydrochinon
Zeit (Sek.)	0,4	4,0	3,3	4,4	5,6

Wie wir sehen, verlangsamen die Phenole alle die Hydratation, Hydrochinon am stärksten. Dieser Körper besitzt jedoch den Nachteil, daß seine wässerige Lösung sich schon an der Luft schnell bräunt und dadurch den Farbumschlag beeinflußt. Merkwürdigerweise trat der Farbumschlag trotz des Phenolzusatzes bei Verwendung von Tetrachlorphenolphthalein schon nach 0,4 Sekunden ein; diese scheinbare Inkonsequenz erklärt sich so, daß die eigentliche Reaktion, die durch die Phenole verlangsamt wird, erst jenseits des Farbumschlags des Phthaleins, also jenseits der Stufe 8,2 beginnt.

Diese Überlegung gibt uns eine Möglichkeit an die Hand, die eigentliche Hydratation zu demonstrieren, was mir, wie am Anfange erwähnt, zuerst mißlungen war. Zunächst stellte ich die Laugenmenge fest, die in Gegenwart von Tetrachlorphenolphthalein innerhalb 0,4 Sekunden verbraucht wurde, sodann wiederholte ich den Versuch, indem ich statt Tetrachlorphenolphthalein Methylrot zusetzte. Es ergab sich, daß der Umschlag von gelb nach rot erst nach 0,8 Sekunden erfolgte. Diese Zeitdifferenz gegen 0,4 Sekunden stellt die Dauer der reinen Hydratation dar.

Zum Verständnis des Versuches ist zu berücksichtigen, daß Tetrachlorphenolphthalein bei Stufe 8,2, Methylrot erst bei Stufe 6,8 umschlägt. Bei Stufe 8,2 ist alle vorher vorhandene H_2CO_3 momentan verbraucht; damit nun die Lösung wieder sauer reagiert, muß sich Kohlendioxyd hydratisieren bis Stufe 6,8, es muß also eine gewisse Zeit vergehen, in der die Reaktion $CO_2 + H_2O = H_2CO_3$ oder $CO_2 + OH' = HCO_3'$ stattfindet, die ja mit endlicher Geschwindigkeit verlaufen soll. Der Versuch ist also ein treffender Beweis für unsere Annahme.

Auf Grund der Kenntnis der Mittel und Wege zur Bestimmung eines dem theoretischen sehr nahe liegenden Wertes für den hydratisierten Anteil ging ich nunmehr zu den exakten Messungen über. Dabei benutzte ich folgende Versuchstechnik.

Alle Messungen wurden in dem früher beschriebenen Standzylinder ausgeführt. Das Gesamtvolumen betrug stets 400 ccm, und zwar befand sich die Lauge in 150 ccm, die genau titrierte Kohlensäure in 250 ccm. Der Indicator wurde, wenn nichts Besonderes bemerkt ist, der Lauge zugefügt. Versuche, bei denen der Indicator zur Säure zugesetzt wurde, lieferten dieselben Ergebnisse. Die Versuchstemperatur betrug 4° C. Bei jeder Messung wurde der Standzylinder in ein mit schmelzendem Eis gefülltes Gefäß gesetzt. Zuerst wurde das Verdünnungswasser in der angegebenen Menge in den Zylinder gegeben und sofort mit einer dünnen Schicht Petroleum bedeckt, um eine Einwirkung der Luftkohlensäure auszuschalten. Das Petroleum war

vorher auf seinen Säuregehalt geprüft, es reagierte gegen Methylrot neutral. Sodann wurden 50 ccm gesättigtes Kohlensäurewasser in der üblichen Weise abgemessen und die Pipette unter der Petroleumschicht in den äußeren Raum des Gefäßes entleert. Nachdem in den inneren Behälter der Indicator und in den äußeren 2 ccm einer 3 % -igen Resorcinlösung zur Verlangsamung der Hydratation gegeben waren, wurde zuletzt die Lauge hinzugesetzt. Diese Vorsicht schien geraten, um die Spuren von Kohlensäure, die möglicherweise in das Verdünnungswasser diffundiert waren, nicht zur Neutralisation kommen zu lassen, weshalb auch schon sehr kurze Zeit nach dem Laugenzusatz die Vermischung hervorgerufen wurde. Die gesamten Manipulationen mußten möglichst schnell hintereinander ausgeführt werden, um der Einwirkung der Kohlensäure der Luft zuvorzukommen.

Die Indicatoren kamen nur in wässerigen Lösungen zur Verwendung, da alkoholische Lösungen die Zeitreaktion, wie wir gesehen haben, beschleunigen und so falsche Werte ergeben hätten. Wasserunlösliche Indicatoren, wie z. B. Tetrachlorphenolphthalein wurden in alkalischen Lösungen verwendet, die vorher genau titriert waren. Die Lauge mußte dann durch einen entsprechenden Essigsäurezusatz abgestumpft oder dem Ergebnis zugerechnet werden. Als Lauge kam $^1/_{100}$ N.- und $^1/_{10}$ N.-Ammoniak zur Verwendung. $^1/_{100}$ N.-Ammoniak wurde angewandt, um eine möglichst große Genauigkeit zu erzielen; wie die unten angeführten Versuche aber zeigen, fielen die Werte mit $^1/_{100}$ N.-Ammoniak um ein Bedeutendes höher aus als diejenigen mit $^1/_{10}$ N.-Ammoniak. Der Grund dafür ist wohl die große Empfindlichkeit der $^1/_{100}$ N.-Lösung gegen Kohlensäuregehalt, indem schon durch Spuren von Bicarbonat der Titer bedeutend verschoben wird; deshalb legte ich den Berechnungen die Versuche mit $^1/_{10}$ N.-Ammoniak, das ich in einer in $^1/_{100}$ ccm geteilten Pipette unter den notwendigen Vorsichtsmaßregeln genau abmessen konnte, zugrunde. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 18 zusammengestellt.

Tabelle 18.
Schüttelversuche mit $^1/_{100}$ N.-Ammoniak.

Nr.	Millimole CO_2	Millim. NH_4OH	Indicator	Bemerkungen	% hydratis. CO_2
1	2,154	0,0184	0,15 ccm Methylrot	ohne Resorcin	—
2	2,126	0,0158	„ „ „	mit 2 ccm Resorcin	—
3	2,104	0,0173	0,5 ccm Nitrophenol	„ „ „ „	—
4	2,275	0,0185	0,3 ccm Tetrachlorphenolphthalein	ohne „	—
			Schüttelversuche mit $^1/_{10}$ N.-Ammoniak.		
5	2,136	0,0119	0,15 ccm Methylrot	mit 2 ccm Resorcin	0,56
6	8,200	0,0314	„ „ „	„ „ „ „	0,38
7	2,136	0,0151	0,5 ccm Nitrophenol	„ „ „ „	0,71

Die Versuche 1, 2 und 4 zeigen zunächst noch einmal den Einfluß des Resorcins. Ferner geben die Versuche 5 und 6 Aufklärung über den Einfluß der Konzentration auf den hydratisierten Anteil. Alle Werte sind Mittelwerte aus einer großen Zahl von Einzelversuchen. Die Versuche 5 und 6 sind den im folgenden Abschnitt zu

behandelnden Rechnungen zugrunde gelegt. Aus den beiden genannten Versuchen ergibt sich, daß 0,56 % bezw. 0,38 % der in 250 ccm enthaltenen Kohlensäure hydratisiert, d. h. als $H_2CO_3 + H^{\cdot} + HCO_3'$ vorhanden sind.

c) Die wahre Stärke der Kohlensäure. Wenn in einer 0,008544 molek.-normalen Kohlendioxydlösung 0,56 % hydratisiert sind, wie es obiger Versuch ergeben hat, so ist der ganze übrige Teil, also 99,44 %, als freies CO_2 gelöst. Meine Versuche sind alle bei 4° C ausgeführt, die wahre Konstante wird sich daher auch für diese Temperatur ergeben. Die scheinbare Stärke der Kohlensäure, die wir zu unseren Berechnungen brauchen, ist jedoch nur für 18° bekannt. Walker und Cormack[1]) fanden bei dieser Temperatur $k = 3{,}04 \cdot 10^{-7}$. Es war daher erwünscht, die scheinbare Konstante auch für 4° bezw. 0° zu bestimmen, ich habe daher diese Messungen angestellt. Zur Berechnung der Konstanten sind experimentell die Leitfähigkeiten der Kohlensäure bei endlicher und bei unendlicher Verdünnung, λ_v bezw. λ_∞, festzustellen. Bei der ersteren Leitfähigkeit kann dies ohne Schwierigkeit geschehen; die Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung kann jedoch nicht ohne weiteres bestimmt werden, da bei den Verdünnungen, bei denen die Messungen schon unsicher werden, die Kohlensäure noch sehr weit von völliger Dissoziation entfernt ist. Deswegen wurde λ_∞ aus der Ionengeschwindigkeit berechnet; zunächst wurde die Summe der Ionengeschwindigkeiten von $Na^{\cdot}$ und HCO_3' bestimmt, mit anderen Worten die Leitfähigkeit des Natriumbicarbonats bei unendlicher Verdünnung, sodann wurde die Differenz der Ionengeschwindigkeiten des $H^{\cdot}$-Ions und des $Na^{\cdot}$-Ions in einer weiter unten zu beschreibenden Weise festgelegt. Die Summe $(u_H - u_{Na}) + (u_{Na} + v_{HCO_3})$[2]) ergibt $u_H + v_{HCO_3}$, also die gewünschte Leitfähigkeit.

Zuerst wurde die molare Leitfähigkeit der Kohlensäure bei 0° in der herkömmlichen Weise bestimmt, indem in das Leitfähigkeitsgefäß eine genau abgemessene Menge Leitfähigkeitswasser gegeben und dazu eine bestimmte Menge von (nach Winkler) titriertem Kohlensäurewasser, das ebenfalls mit Leitfähigkeitswasser hergestellt worden war, hineinpipettiert wurde. Das Gefäß, in dem das Kohlensäurewasser zu diesem Zwecke hergestellt wurde, war längere Zeit ausgedämpft und innen paraffiniert. Die molare Leitfähigkeit der Kohlensäure ergab sich aus zwei Versuchen zu

0,8911 und 0,8910.

Nach jeder Messung wurden die Pole der Meßbrücke vertauscht, um einem möglichen Eichungsfehler zu begegnen. Nach der Messung setzte ich zu der Kohlensäure eine bestimmte Menge Lauge, sodaß die Säure bis auf einen sehr geringen Teil neutralisiert wurde; der kleine CO_2-Überschuß gab die Gewißheit, daß alle zugesetzte Natronlauge als Bicarbonat vorhanden war. Die Bicarbonatkonzentration konnte aus den zugesetzten Mengen genau berechnet werden. Nachdem sich in der Lösung das Gleichgewicht eingestellt hatte (es wurde stets ½ Stunde gewartet), wurde die Leitfähigkeit der Bicarbonatlösung bestimmt. Bei drei Versuchen ergaben sich die Werte 1. 44,70, 2. 44,64, 3. 44,87. Nach jeder Bestimmung wurde die Säurestufe der Versuchslösung festgestellt, um sicher zu sein, daß man nicht zu weit vom Neutralpunkt entfernt war. In den drei Fällen ergab sich 1. Stufe 7,5, 2. Stufe 6,9—7,0 und

[1]) Journ. Chem. Soc. London, 1900, **77**, 13.

[2]) u und v sind die Bezeichnungen für die Ionengeschwindigkeiten der Kationen bezw. Anionen.

3. Stufe 7,6. Versuch 2 wurde den weiteren Berechnungen zugrunde gelegt, er ergab für das Natriumbicarbonat bei 0° eine molare Leitfähigkeit von 44,64. Die Leitfähigkeit des Bicarbonats bei unendlicher Verdünnung läßt sich aus demselben Grunde wie bei der Kohlensäure nicht experimentell bestimmen. Kennen wir jedoch den Spaltungsgrad α, so ist λ_∞ durch die Gleichung $\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty} = \alpha$ gegeben. Der Spaltungsgrad des Bicarbonats ist allerdings nicht bekannt, aber wir kennen ihn bei einem dem Bicarbonat in vieler Beziehung zu vergleichenden Salze, nämlich dem Natriumacetat, und können daher ohne erheblichen Fehler den Spaltungsgrad des Acetats auf das Bicarbonat übertragen. Natriumacetat ist in einer 0,1—0,2 N.-Lösung (unsere Bicarbonatlösung ist 0,19 N.) zu 88,09 % gespalten, somit ist für unser Bicarbonat $\lambda_\infty = \frac{\lambda_v}{\alpha} = \frac{44,64}{0,8809} = 50,67$. Die Differenz der Ionengeschwindigkeiten $u_H - u_{Na}$ ergibt sich, wenn man die molare Leitfähigkeit eines einbasischen Natriumsalzes bei unendlicher Verdünnung von der der betreffenden Säure abzieht. Wir bedienten uns des Natriumchlorids und der Salzsäure. Es wurde deshalb die molare Leitfähigkeit einer etwa $^1/_{100}$ N.-Kochsalzlösung und einer ebensolchen Salzsäurelösung bei 0° bestimmt; es ergab sich: $\lambda_{NaCl} = 63,22$; $\lambda_{HCl} = 257,46$. Zur Ermittelung von λ_∞ für beide Lösungen ist noch die Kenntnis des Spaltungsgrades erforderlich, der allerdings für beide nur bei 18° bekannt ist. Er beträgt für eine $^1/_{100}$ N.-Lösung 91,75 %. Mithin ist λ_∞' für eine Kochsalzlösung bei 0° $= \frac{63,22}{0,9175} = 68,905 = u_{Na} + v_{Cl}$. Für Salzsäure berechnet sich der Spaltungsgrad zu 90,11 %, somit ist $\lambda_\infty'' = \frac{257,46}{0,9011} = 285,73 = u^H + v_{Cl}$. Die Differenz der beiden Leitfähigkeiten ergibt die gewünschte Differenz $u_H - u_{Na} = 216,82$. Mithin ist $(u_H - u_{Na}) + (u_{Na} + v_{HCO_3})$ oder $u_H + v_{HCO_3} = 216,82 + 50,67$; somit $u_H + v_{HCO_3} = \lambda_\infty = 267,5$. Wir haben also für die Kohlensäure $\lambda_v = 0,891$ und $\lambda_\infty = 267,5$. Die Konstante ergibt sich aus der bekannten Gleichung $\frac{\lambda_v^2}{(\lambda_\infty - \lambda_v) \cdot \lambda_\infty \cdot v} = k$; v ist das Mol-Volumen, da unsere Lösung 0,0181 N. war, also gleich $\frac{1}{0,0181}$; für k ergibt sich der Wert $2,015 \cdot 10^{-7}$ bei 0°. Da unsere Versuche jedoch bei 4° C angestellt worden sind, mußte der Wert $k_{4°}$ interpoliert werden zwischen $k_{18°} = 3,04 \cdot 10^{-7}$ und $k_{0°} = 2,015 \cdot 10^{-7}$, also

$$k_{4°} = 2,2 \cdot 10^{-7}.$$

Wie schon erwähnt, legen wir den nun folgenden Berechnungen die Versuche 5 bezw. 6 zugrunde. Die wahre Dissoziationskonstante einer Säure berechnet sich aus der Spaltungsgleichung $k = \frac{\gamma_w^2}{(1 - \gamma_w) \cdot v}$. γ_w ist der in Ionen gespaltene Teil der Säure, v das betreffende Mol-Volumen. Um γ_w für die Kohlensäure zu berechnen, sind uns zwei Werte gegeben. Zunächst wissen wir nach Versuch 5, daß 0,56 % einer 0,08544 N.-Kohlendioxydlösung als H_2CO_3 und $H^+ + HCO_3'$ vorhanden sind. Ferner läßt sich bestimmen, wieviel Prozent der gesamten Kohlendioxydkonzentration auf den Anteil $H^+ + HCO_3'$ entfallen, diese Größe soll γ_s heißen; γ_s ergibt sich nämlich aus der bekannten Gleichung $k_s \cdot v = \frac{\gamma_s^2}{(1 - \gamma_s)}$, wenn k_s die durch Leitfähig-

keitsmessungen bestimmte scheinbare Konstante ist; für unseren Fall ist $k_s = 2{,}2 . 10^{-7}$, v ist das Mol-Volumen der 0,008544 N.-Lösung, mithin gleich $\frac{1}{0{,}008544}$ Liter. Lösen wir die obige Spaltungsgleichung nach γ_s auf, so ergibt sich:

$$\gamma_s = -\frac{k_s v}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{k_s . v}{2}\right)^2 + k_s . v};$$

das quadratische Glied kann gegenüber $k_s . v$ vernachlässigt werden, und so haben wir denn

$$\gamma_s = \sqrt{k_s . v} - \frac{k_s . v}{2};$$

k_s ist, wie wir gesehen haben, $= 2{,}2 . 10^{-7}$, $v = \frac{1}{0{,}008541} = 117{,}1$. γ_s ergibt sich zu 0,0051, oder mit anderen Worten: 0,51 % der gesamten Kohlendioxydkonzentration sind in Ionen gespalten. 0,56 % sind aber im ganzen hydratisiert, demnach ist das Verhältnis von gespaltener Säure zur ungespaltenen Säure $\frac{0{,}51}{0{,}56}$, oder 91 % der wirklich als H_2CO_3 vorhandenen Kohlensäure sind in Ionen gespalten. Wir setzen diesen Wert in die obige Gleichung $k = \frac{\gamma_w^2}{(1 - \gamma_w) . v}$ ein, in der v das Volumen bedeutet, in welchem in der vorliegenden Verdünnung ein Mol vorhanden ist. Hier ist also v, da nur 0,56 % des gesamten Kohlendioxyds als fertig gebildete Säure H_2CO_3 besteht, $= \frac{1}{0{,}008544 . 0{,}0056} = 20900$ Liter. Nach dem Versuche 5 ist dann

$$k_w = 4{,}4 . 10^{-4}.$$

Aus dem Versuche 6 berechnet sich $\gamma_s = 0{,}26$ %, $\gamma_w = \frac{0{,}26}{0{,}38} = 0{,}68$, mithin: $k_w = 1{,}8 . 10^{-4}$. Die Abweichung ist wohl zu bedeutend, um auf zufälligen Versuchsfehlern zu beruhen. Da die gesamte Kohlensäurekonzentration hier fast das Vierfache derjenigen im Versuch 5 betrug, liegt die Annahme nahe, daß hier die nachträgliche Hydratation, die ja mit der Vergrößerung der CO_2-Konzentration steigen muß, nennenswert in Erscheinung tritt.

IV. Ein Analogon zum Verhalten des Kohlensäureanhydrids.

In dem zweiten Hauptteil der Arbeit sind wir zu dem Ergebnis gelangt, daß die langsame Neutralisation der Kohlensäure in mehrere Teilreaktionen zerfällt, von denen eine bimolekular und eine zweite, die eigentliche Hydratation, unimolekular verläuft. Die Annahme einer unmittelbaren Reaktion zwischen Anhydrid und Hydroxylion mag zunächst ungewöhnlich und willkürlich erscheinen; daß sie das in Wirklichkeit nicht ist, zeigt eine bimolekulare Reaktion, die schon seit längerer Zeit bekannt ist und ein völliges Analogon zu dem Verhalten der Kohlensäure bildet. Es ist dies die Umwandlung von γ-Lactonen mit Basen in die Salze der betreffenden Oxyfettsäuren, ein Vorgang, der von P. Henry[1]) genau studiert worden ist.

[1]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 1892, **10**, 96.

Die Reaktion folgt deutlich dem bimolekularen Schema, unterscheidet sich jedoch von der Kohlendioxydneutralisation durch den weit langsameren Verlauf, der eine einfache Titration zur Messung der nach einer bestimmten Zeit umgesetzten Menge Lacton ermöglicht. Hier verläuft die Reaktion nach der bekannten Differentialgleichung $\frac{dx}{dt} = k\,(a - x)\,(b - x)$, die ja auch beim Kohlendioxyd wenigstens in gewissen Grenzen bestätigt wurde. Daß ferner die Annahme einer direkten Hydratation bei dem Kohlensäureanhydrid nicht unwahrscheinlich ist, kann ebenfalls an dem γ-Valerolacton gezeigt werden. Dieses Lacton setzt sich, wie bekannt, in einer wässerigen Lösung sehr langsam zu γ-Oxyvaleriansäure um. Man kann sich den Vorgang so denken, daß das Lacton einfach Wasser addiert $\begin{bmatrix} -CO \\ -O \end{bmatrix}\!>O + H_2O \rightleftarrows \begin{bmatrix} -COOH \\ -OH \end{bmatrix}$.

Wie hier angedeutet, ist der Vorgang umkehrbar: Oxyvaleriansäure setzt sich in wässeriger Lösung zu etwa 92% in Lacton um. Dieser letzte Vorgang ist ebenfalls von Henry untersucht worden, und es ergab sich, daß es sich hier um eine unimolekulare Reaktion handelt, die jedoch autokatalytisch durch die abnehmende H'-Konzentration beeinflußt wird. Da über die Gegenreaktion noch nichts bekannt war, habe ich einige Versuche mit γ-Valerolacton in wässeriger Lösung angestellt.

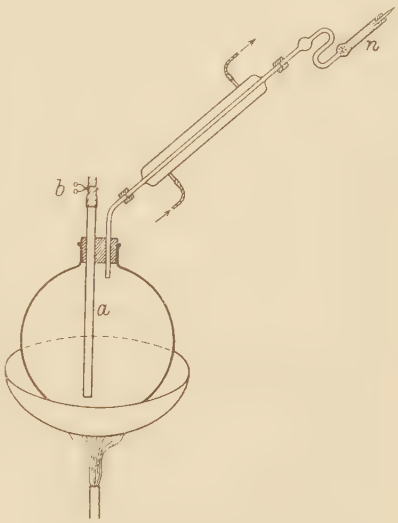

Fig. 9.

Eine abgewogene Menge mehrfach destillierten und gegen Methylrot neutral reagierenden Lactons wurde in einem Meßkolben auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt und in einem Jenaer Kolben unter Anwendung eines Rückflußkühlers mit aufgesetztem Natronkalkrohr n (Fig. 9) auf dem Sandbade erhitzt. Der Anfang des Siedens wurde vermerkt, und von diesem Zeitpunkte an gerechnet jede Stunde eine Probe von 25 ccm mittels einer durch die Glasröhre a und das Gummistück b gesteckten Pipette entnommen. Diese wurde sodann in einem bereit gehaltenen Standzylinder auf 15° abgekühlt, indem das untere Ende durch ein Stück Druckschlauch mit Glasstab verschlossen und in ein mit Quecksilber gefülltes Reagensrohr eingetaucht wurde. Die umgesetzte Oxysäure wurde sodann mit $^1/_{10}$ N.-Natronlauge titriert. Die umgesetzte Säure erreichte stets einen Maximalwert, der auch nach längerer Zeit konstant blieb. Die diesem Werte entsprechende Säurekonzentration lieferte die im Gleichgewicht vorhandene Menge.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 19 aufgeführt. In der letzten Spalte finden sich die unter der Annahme eines unimolekularen Verlaufs berechneten Konstanten. Zugrunde gelegt wurde folgende Differentialgleichung: $\frac{dx}{dt} = k_1\,(a - x) - k_2\,x$, worin k_1 die Konstante der zu untersuchenden Reaktion: Lacton $+ H_2O \rightarrow$ Oxysäure, k_2 diejenige der Gegenreaktion, Oxysäure $\rightarrow$ Lacton $+ H_2O$ bedeutet. Das Verhältnis der

beiden Konstanten ist gleich dem Quotienten (f) der im Gleichgewicht stehenden Mengen von Lacton und Oxysäure. Für k_2 kann also in obiger Gleichung $f \cdot k_1$ eingesetzt werden.

Tabelle 19. (100° C.)

a = 0,4 N.				a = 0,49 N.			
No.	Zeit in Min.	Umgesetzte Menge = x	k	No.	Zeit in Min.	Umgesetzte Menge = x	k
1	0	0,00332	—	1	0	0,0038	—
2	90	0,01485	0,00039	2	60	0,0119	0,00033
3	150	0,02115	0,00036	3	120	0,0240	0,00042
4	240	0,02364	0,00026	4	180	0,0276	0,00033
5	255	0,02369	0,00024	5	270	0,0291	
6	270	0,02393	0,00023	6	330	0,0290	} Gleichgewicht
7	300	0,02406	0,00021	7	390	0,0291	
8	480	0,02473	Gleichgewicht				

Da die Lösung sich stets erst auf 100° einstellen mußte, ehe ich die Messungen beginnen konnte, so wurde der erste nach der Einstellung festgestellte Wert als Anfang genommen, und von ihm aus wurden die Zeiten gemessen. Die oben genannte Gleichung mußte deshalb zwischen den Werten t_1 (Zeit nach der Einstellung) und t_2 integriert werden. Als Integral ergab sich folgende Gleichung: $k(t_2 - t_1) = \frac{1}{1+f} \ln \frac{a-(1+f)x_1}{a-(1+f)x_2}$,

worin a die Anfangskonzentration, t_2 und t_1 die Zeiten, x die in Normalitäten ausgedrückte umgesetzte Menge bedeuten; f läßt sich, wie oben angedeutet, aus dem Gleichgewicht berechnen. Nach dieser Gleichung sind die Konstanten der Tabelle 19 berechnet.

Wie die Konstanten zeigen, folgt die Reaktion nicht dem angenommenen Schema. Eine Erklärungsmöglichkeit ist die, daß die durch die entstehende Oxysäure stets vergrößerte H'-Konzentration die Hydratation beschleunigt. Die rechnerische Auswertung nach diesem Schema ist äußerst kompliziert und langwierig. Ich versuchte deshalb auf empirischem Wege den Beweis zu liefern, daß hier eine durch die H'-Konzentration der entstehenden Oxysäure beeinflußte Autokatalyse vorliegt. Es war mein Bestreben, die Reaktion auf ein einfaches Schema zurückzuführen, indem ich die Hydratation bei konstanter Wasserstoffionenkonzentration vor sich gehen ließ. Dann mußte der Theorie nach die Reaktion nach dem reinen unimolekularen Schema, natürlich unter Berücksichtigung der Gegenreaktion, erfolgen. Die Versuche wurden deshalb in Gegenwart von Salzsäure ausgeführt, die entstehende Oxysäure konnte hierbei gegenüber der starken Salzsäure als völlig ungespalten angesehen werden. Da die Hydratation des γ-Valerolactons in Gegenwart von Salzsäure weit schneller verläuft als die reine Autokatalyse, so war es möglich, die Versuche bei 25° anzusetzen. In einen Jenaer Kolben, der in einem Thermostaten von 25° stand, brachte ich eine Lactonlösung von bekanntem Gehalt und verfuhr nun bei den Messungen in der oben beschriebenen Weise. Von Zeit zu Zeit wurde eine Probe entnommen und schnell titriert. Die Hydratation wurde in Gegenwart von vier Salz-

säurekonzentrationen untersucht. Das Gleichgewicht wurde durch Salzsäure etwas verschoben, sodaß t für jede Konzentration einen besonderen Wert hat. Die letzte Spalte der Tabelle 20 enthält wieder die in der gleichen Weise wie oben berechneten Konstanten.

Tabelle 20. (25° C.)

No.	Zeit(t) in Minuten	Umges. Menge = x	k	k (Zwischenstufe)
	a = 0,4 N. HCl = 0,029 N.			
1	0	0,00520	—	—
2	30	0,01070	0,000204	0,000190
3	60	0,01560	0,000200	
4	105	0,01913	0,000210	—
5	49 Std.	0,03340	Gleichgewicht	
	a = 0,4 N. HCl = 0,058 N.			
6	0	0,01311	—	—
7	15	0,01556	0,000220	0,000180
8	45	0,02168	0,000160	0,000170
9	30	0,02730	0,000180	0,000170
10	96 Std.	0,03599	Gleichgewicht	
11	96,5 Std.		„	
	a = 0,4 N. HCl = 0,087 N.			
12	0	0,01591	—	—
13	30	0,02102	0,000200	0,000180
14	60	0,02644	0,000200	
15	90	0,03001	0,000180	
16	48 Std.	0,03629	Gleichgewicht	
	a = 0,4 N. HCl = 0,11 N.			
17	0	0,02240	—	—
18	15	0,02446	0,000160	0,000190
19	30	0,02687	0,000170	0,000200
20	45	0,02879	0,000210	0,000190
21	60	0,03220	0,000190	
22	24 Std.	0,03697		

Die Konstanten der Tabelle 20 zeigen, daß unsere Annahme, die Hydratation verlaufe bei konstanter H'-Konzentration unimolekular, richtig ist. Die Abweichungen liegen innerhalb der Fehlergrenzen. Die beste Bestätigung der Theorie können wir darin erblicken, daß auch die k-Werte zwischen den einzelnen Punkten, wie zwischen Versuch 13 und 15 oder 18 und 19, gleiche Konstanten liefern.

Während also einerseits die katalytisch beschleunigende Wirkung der Salzsäure gegenüber den Versuchen mit reinem Lacton ganz augenfällig in die Erscheinung tritt und somit auch die Ungültigkeit des reinen unimolekularen Schemas im letzteren Falle wegen der Katalyse durch die entstehende γ-Oxyvaleriansäure, verständlich wird, bleibt das auffällige, durchaus unerwartete Ergebnis bestehen, daß in den hier angewendeten Grenzen die Konzentration der Salzsäure ohne Einfluß auf die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion ist: das prägt sich ja in der Gleichheit aller Konstanten in Tabelle 20 aus. Eine Erklärung für diese Erscheinung kann vorläufig nicht gegeben werden, zumal da sich das Gleichgewicht nur wenig mit der Salzsäurekonzentration ändert und Henry für die inverse Reaktion Proportionalität zwischen den Werten von k und der Konzentration des katalysierenden H' gefunden hatte.

Das Beispiel der Hydratation des γ-Valerolactons als einer Reaktion, die durch Wasserstoffionen katalytisch beschleunigt wird, macht es nun wahrscheinlich, daß ähnliche Verhältnisse auch beim Kohlensäureanhydrid vorliegen. Hieraus würde sich die Beobachtung erklären lassen, daß die Geschwindigkeit, mit der die sauren Stufen durchschritten werden, in der Gegend des Neutralpunktes auffällig zunimmt. In dieser Gegend steigt nämlich die Konstante der bimolekularen Reaktion sprunghaft. Das wäre demnach so zu verstehen, daß hier die Hydratation des Kohlendioxyds schneller wird als die Zeitreaktion mit OH' und damit diese mehr und mehr verdrängt bezw. überholt. Daß die Bildung freier Kohlensäure sehr rasch verläuft, ergaben ja auch die direkten Versuche zur Demonstration des Hydratationsphänomens (Seite 11).

V. Theoretische Folgerungen.

Nachdem nun bewiesen ist, daß der Kohlensäure eine weit größere Dissoziationskonstante zukommt, als man bisher angenommen hat, bleibt noch übrig, festzustellen, inwieweit sich das gefundene Ergebnis mit unseren sonstigen Erfahrungen über den Zusammenhang zwischen Konstitution und Stärke der organischen Säuren in Einklang bringen läßt. Der Kohlensäure schreibt man allgemein folgende Konstitutionsformel zu: $O = C{<}^{OH}_{OH}$, mit anderen Worten: die Kohlensäure ist eine Oxyameisensäure.

Wie aus der Verwandtschaftslehre bekannt ist, bewirkt die Substitution eines Wasserstoffatoms durch eine OH-Gruppe in einer organischen Säure eine Erhöhung der Säurekonstanten. Das zeigt sich u. a. an folgenden Beispielen:

Ameisensäure ($k = 21{,}4 \cdot 10^{-5}$) —— Kohlensäure ($k = 44 \cdot 10^{-5}$)
Essigsäure ($k = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$) —— Glykolsäure ($k = 15 \cdot 10^{-5}$)
Propionsäure ($k = 1{,}4 \cdot 10^{-5}$) —— α-Milchsäure ($k = 14 \cdot 10^{-5}$); β-Milchsäure ($k = 3{,}1 \cdot 10^{-5}$)
n-Buttersäure ($k = 1{,}6 \cdot 10^{-5}$) —— γ-Oxybuttersäure ($k = 1{,}9 \cdot 10^{-5}$)

Mit dieser Regel stand die frühere scheinbare Konstante der Kohlensäure in Widerspruch, während die wahre Konstante sich befriedigend in die Reihe einordnet.

Wie aus der Zusammenstellung ersichtlich, macht sich der Abstand der Hydroxylgruppe von der Carboxylgruppe sehr wohl bemerkbar (vergl. α- und β-Milchsäure). Danach müßte der Kohlensäure eine noch höhere Konstante zukommen, da hier ja der Ersatz in allernächster Nähe der Carboxylgruppe stattfindet, und zumal der Ersatz einer Methylgruppe durch OH′ (vergl. Propionsäure und Glykolsäure) annähernd eine Verzehnfachung nach sich zieht. Nun stellt ja freilich das Ergebnis unserer Messung der wahren Stärke der Kohlensäure nur einen unteren Grenzwert dar, weil die etwa noch wirksamen Versuchsfehler nur im Sinne einer Erniedrigung der gefundenen Konstante wirken können. Vielleicht liegt hier aber auch ein Fall vor, in dem eine gewisse Ausnahmestellung des nicht ionisierbaren H′-Atoms der Ameisensäure in Erscheinung tritt. Diese Annahme wird auch durch anderweitige Beobachtungen gestützt. So fällt beispielsweise bei der Ameisensäure durch Eintritt der Phenylgruppe an Stelle des an C gebundenen H′-Atoms (= Benzoesäure) die Konstante von $21{,}4 \cdot 10^{-5}$ auf $6 \cdot 10^{-5}$, während sonst diese Art der Substitution eine beträchtliche Erhöhung der Stärke bewirkt.

Man darf also behaupten, daß nun die Kohlensäure in der Reihe der organischen Säuren an einen Platz getreten ist, wie er ihr nach der Verwandtschaftslehre als Oxyameisensäure etwa zukommt. Die neue Einordnung der Kohlensäure läßt nunmehr auch vermuten, daß andere Verbindungen, wie z. B. Ammoniak, Alkylamine, schweflige Säure, in analoger Weise den Platz in der Verwandtschaftslehre, der ihnen auf Grund experimentell gefundener Affinitätskonstanten zugewiesen ist, zu unrecht einnehmen. Daß man hier aber nicht auf demselben Wege wie bei der Kohlensäure zum Ziele gelangen kann, liegt an dem Umstand, daß in den genannten Fällen die Erscheinung der langsamen Neutralisation, die bei der Kohlensäure die getrennte Bestimmung des hydratisierten Anteiles möglich machte, fehlt.

Vorliegende Arbeit wurde in der physikalisch-chemischen Abteilung beim chemischen Institut der Universität Marburg angefertigt. Auch an dieser Stelle möchte ich

Herrn Professor Dr. A. Thiel

für die Anregung zu dieser Arbeit und für seine allzeitige, aufopfernde Unterstützung meinen herzlichsten Dank abstatten.

Ferner danke ich meinem Kollegen Herrn E. Meyer für die bereitwillige Hilfe, die er mir bei schwierigen Farbablesungen hat zuteil werden lassen.

Lebenslauf.

Am 24. Juli 1892 wurde ich, Robert Strohecker, als Sohn des Kaufmanns Wilhelm Strohecker und seiner Ehefrau Rosa, geb. Voelcker, in Frankfurt a. M. geboren. Ich bin evangelischen Bekenntnisses und preußischer Staatsangehöriger. Von Ostern 1899 bis Ostern 1905 besuchte ich die Adlerflycht-Realschule meiner Vaterstadt, bezog dann die Klinger-Oberrealschule, die ich Ostern 1911 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Vom S.-S. 1911 bis S.-S. 1914 studierte ich in Marburg Chemie, Physik und Botanik. Im August 1912 bestand ich dort das Verbandsexamen, Mai 1914 das Nahrungsmittelchemikervorexamen und am 13. August 1914 das Examen rigorosum. Am 1. April 1914 wurde mir die Assistentenstelle an der physikalisch-chemischen Abteilung beim chemischen Institut zu Marburg übertragen. Seit Juli 1914 bin ich Assistent an der Landwirtschaftlichen Versuchsstation zu Münster i. W. Im Oktober 1915 bestand ich daselbst die Hauptprüfung für Nahrungsmittelchemiker.